Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

152. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 12. SEPTEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 152 — (Schluß-)Heft 6

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Flaschka, H., und **M. Y. Farah,** Eine neue, hochselektive Methode zur photometrischen Bestimmung des Zirkoniums. Mit 6 Textabbildungen . . . 401

Breyhan, Th., Eine Mikromethode zur Stickstoffbestimmung. Mit 1 Textabbildung . . . 412

Gassner, K., Aluminiumbestimmung mit 8-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen, Calcium und Phosphorsäure . . . 417

Gassner, K., und **H. Friedel,** Turbidimetrische Sulfatbestimmung in Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen . . . 420

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey,** Ammonium Aurin Tricarboxylate as a Reagent in Inorganic Analysis. Part I. Colour Reactions with Metallic Ions . 424

Verma, M. R., S. D. Paul and **K. C. Agrawal,** New Reagent for Determination of Thorium. Part I. Hydroxy and Methoxy Derivatives of Cinnamic Acid . . . 427

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

National Research Council, Dokki, Cairo, Ägypten

Eine neue, hochselektive Methode zur photometrischen Bestimmung des Zirkoniums

Von

H. Flaschka und M. Y. Farah

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. April 1956)

Die bekannten Methoden zur colorimetrischen Bestimmung des Zirkoniums sind wenig selektiv und bedürfen je nach Art und Menge anwesender Fremd-Ionen einer dem Photometrieren vorausgehenden oft recht zeitraubenden und umständlichen Trennungsoperation. In einer jüngst erschienenen Arbeit haben Flaschka u. Sadek[2] über einen äußerst selektiven Nachweis des Zirkoniums mit Brenzcatechinviolett berichtet und auf die Möglichkeit verwiesen, diese Reaktion für eine photometrische Zirkoniumbestimmung zu verwenden. Über die erfolgreichen Bemühungen in dieser Richtung soll nachstehend berichtet werden.

Brenzcatechinviolett (im folgenden stets als Bcv. abgekürzt) wurde von Suk u. Mitarb.[4, 6] als Indicator bei komplexometrischen Titrationen verwendet. Bcv. bildet mit vielen Metall-Ionen stabile Komplexe, die sich in wäßriger Lösung hinsichtlich der Farbe erheblich von reinen Farbstofflösungen unterscheiden. Die Stabilität der Bcv.-Metallkomplexe ist in saurem Gebiet durchwegs geringer als die der Komplexe zwischen Metall und Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon). Ausgenommen hiervon sind Zirkonium, Antimon und Zinn(IV), soweit bisher bekannt. Wie sich Hafnium und einige andere seltene Elemente verhalten, wäre interessant zu wissen, doch standen uns zwecks Untersuchungen keine Proben zur Verfügung. Diese Ausnahmestellung des Zirkoniums gestattet es, Komplexon als äußerst wirksames und universelles Maskierungsmittel einzusetzen.

Wie bereits in der Mitteilung über den qualitativen Nachweis des Zirkoniums[2] berichtet wurde, haben p_H-Wert der Lösung, Zeit und Anwesenheit von Komplexon sowie einiger anderer Reagentien auf die Tönung und Intensität der Farbe des Zr-Bcv.-Komplexes Einfluß. Die in der genannten Arbeit gemachten, den qualitativen Anforderungen durchaus genügenden Angaben sind natürlich für eine quantitative Bestimmung keineswegs ausreichend, und es war nötig, die Verhältnisse genauer zu studieren. Es war nicht möglich, die sehr komplizierten Reaktionen und Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Hydratationsstufen des Zirkoniums und den vorhandenen Reagentien wie Acetat, Fluorid,

Komplexon und Bcv. voll zu klären. Wir mußten uns darauf beschränken, die Bedingungen so weit zu studieren, daß sie als sichere Grundlage für eine photometrische Bestimmung ausreichten.

Komplexbildung in Abwesenheit von Komplexon

Spektralkurven von Lösungen mit konstantem Bcv.-Gehalt und wechselnden Mengen von Zirkonium zeigen bei komplexonfreien, mittels Acetat auf etwa p_H 5 abgepufferten Lösungen einen isosbestischen Punkt bei 500 mμ, was auf ein einfaches Komplexgleichgewicht hinweist. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn man die Kurven sofort nach Herstellung der Lösungen aufnimmt. Dieser einfache Komplex scheint sich mit großer Schnelligkeit zu bilden. Nach einiger Zeit (1—2 Std) beginnt sich die Farbe auch dem freien Auge sichtbar zu verändern und auszubleichen. Die anfänglich, je nach Zirkoniumgehalt grünen bis blaugrünen Lösungen verfärben sich nach Braunrot. Lösungen mit viel Zirkonium oder Zirkoniumüberschuß geben einen Niederschlag, der die farbigen Komponenten adsorbiert; die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Da für analytische Zwecke zur Maskierung von Fremd-Ionen stets in Gegenwart von Komplexon gearbeitet werden sollte, wurden die weiteren Untersuchungen nur an komplexonhaltigen Lösungen vorgenommen.

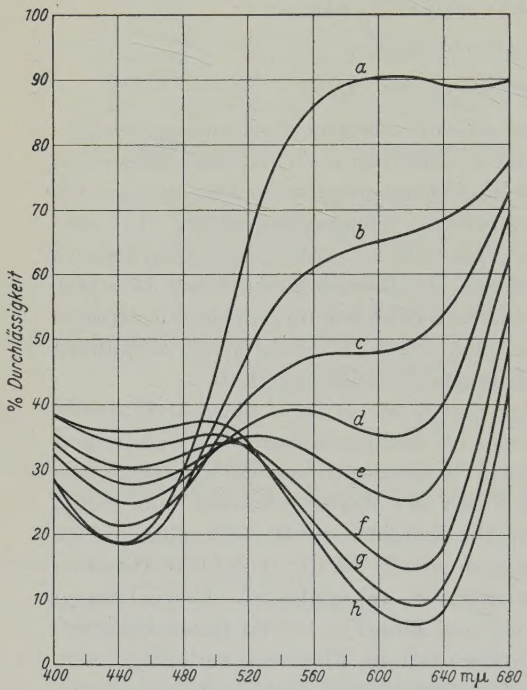


Abb. 1. Spektralkurven bei verschiedenen Konzentrationen von Zirkonium gegen Wasser gemessen. 1,0 ml 0,001 m Brenzcatechinviolett, 3 ml 0,1 m Komplexonlösung, Pufferlösung vom p_H-Wert 5,2 im Gesamtvolumen von 25,0 ml sowie a, b, c, ... n oder 0,0, 0,20, 0,40, ... 1,4 ml 0,001 m Zirkoniumoxychloridlösung. Halbzollküvette im Coleman-Spektralphotometer

Komplexbildung in Gegenwart von Komplexon

Abb. 1 zeigt den Verlauf von Spektralkurven für Lösungen bei wechselndem Gehalt von Zirkonium und konstanten Konzentrationen für Bcv. und Komplexon. Man erkennt für die gebildete Komponente ein

Absorptionsmaximum bei 620 mμ, wenn man gegen Wasser als Blindwert mißt. Trägt man die *Extinktions*werte gegen die Zirkoniumkonzentrationen auf, so erhält man zwischen 0 und 0,8 ml 0,001 m Zirkoniumlösung (= 73 μg Zr) je 25 ml Endvolum eine Gerade. Nun ist das Arbeiten mit Wasser oder reiner Farbstofflösung als Blindlösung unzulänglich. Einmal ist man von Konzentration und Reinheitsgrad des Farbstoffes abhängig und muß u. U. für jede neue Farbstoffcharge eine neue Eichkurve aufnehmen. Allerdings würden sich hierdurch eingeführte Fehler nicht allzu schwer auswirken, da der reine Farbstoff bei 620 mμ eine sehr geringe Absorption besitzt. Der schwererwiegende Grund ist vielmehr, daß diese Art von Blindproben bei Vorliegen einer Lösung, die Ionen mit Eigenfarbe enthält, versagen muß. Es ist daher besser, als Blindprobe einen Teil der Meßlösung zu verwenden und darin den Zr-Bcv.-Komplex durch Zugabe von Fluorid-Ion zu entfärben. Die Konzentration gefärbter Fremd-Ionen ist dann in Blind- und Meßlösung identisch und hebt sich automatisch aus dem Ergebnis weg. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in folgendem. Da man wegen der leichten Hydrolisierbarkeit von Zirkoniumsalzen stets mit stark säurehaltigen Lösungen arbeiten muß, ist man vor Fertigstellung der Meßlösung gezwungen, eine Neutralisation vorzunehmen, die wegen der p_H-Abhängigkeit der Meßergebnisse (siehe später) recht sorgfältig durchgeführt werden soll. Arbeitet man mit der fluorierten Blindprobe, so kann man anstandslos einen p_H-Indicator zutropfen, da ja auch dessen Konzentration in Blind- und Probelösung gleich ist und somit ebenfalls ohne Einfluß bleibt.

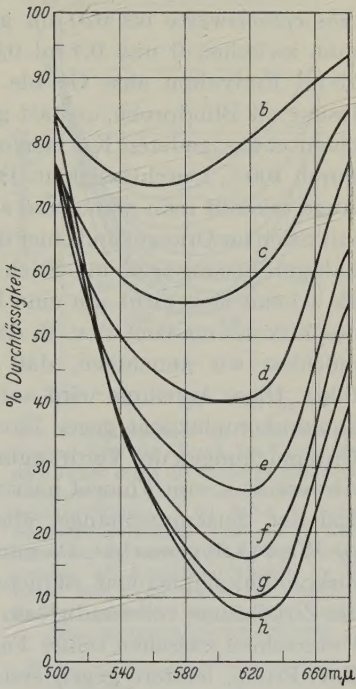


Abb. 2. Spektralkurven bei verschiedenen Konzentrationen von Zirkonium gegen die mit Ammoniumfluorid entfärbte Blindlösung gemessen. Lösungen wie bei Abb. 1

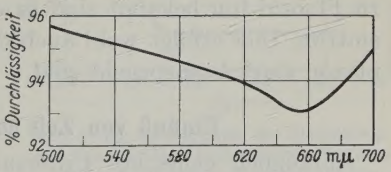


Abb. 3. Spektralkurve einer Lösung, die 0,5 ml 0,001 m Zirkoniumoxychloridlösung, 2 ml 0,001 m Brenzcatechinviolett-, 3,0 ml 0,1 m Komplexon- und Pufferlösung 5,2 auf 25 ml enthielt und durch Ammoniumfluorid entfärbt wurde, gegen eine gleiche Lösung, jedoch ohne Zirkoniumgehalt gemessen

Die fluorierte Blindlösung

Von den in Abb. 1 (S. 402) verwendeten Lösungen wurden daher auch die Spektralkurven mit der fluorierten Lösung als Blindprobe aufgenommen. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 2 (S. 403) dargestellt. Trägt man die *Absorptions*werte bei 620 mμ gegen die Konzentrationen auf, so erhält man zwischen 0 und 0,7 ml 0,001 m Zirkoniumlösung (= 64 μg Zr) in 25 ml Endvolum eine Gerade. Mißt man gegen eine reine Farbstofflösung als Blindprobe, anstatt gegen die fluorierte Lösung, so erhält man einen etwas anderen Kurvenverlauf und vor allem, die Linie geht nicht durch 100% Durchlässigkeit. Dies ist bemerkenswert. Selbst mit freiem Auge erkennt man manchmal zwischen der reinen Farbstofflösung (gelb mit Stich ins Orange) und einer durch wenig Fluorid entfärbten zirkoniumhaltigen Lösung (gelb mit Stich ins Grüne) einen deutlichen Unterschied. Es scheint sich nicht um eine Entfärbung im Sinne einer Überführung des Zirkoniums vom Bcv. in den Fluoridkomplex zu handeln. Vielmehr möchten wir annehmen, daß die Reaktion zu einem Mischkomplex führt. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, daß Zirkoniumkomplexonat gegen Fluorid stabil ist, wie aus polarographischen Untersuchungen der Verdrängungsreaktion Zr + PbY in Gegenwart und Abwesenheit von Fluorid hervorgeht. Diese Untersuchungen wurden in anderem Zusammenhange, allerdings bei einem geringfügig niederen p_H-Wert (4,5) gemacht[1]. Da nun der Zr-Bcv.-Komplex stabiler ist als das Zirkoniumkomplexonat, ist nicht anzunehmen, daß in ersterem der Entzug des Zirkoniums vollständig sein soll. Abb. 3 (S. 403) zeigt den deutlichen Unterschied zwischen reiner Farbstofflösung und fluorierter Zirkonium-Bcv.-Probe, letztere gegen erstere als Blindprobe aufgenommen. Dieser angenommene Mischkomplex ist in bezug auf den Einbau von Fluorid-Ion so stabil, daß die Entfärbung selbst in Anwesenheit von mehr als der 1000fachen Menge anderer Metall-Ionen, die wegen ihrer hohen Affinität zu Fluorid-Ion bekannt sind (wie z. B. Al, Th, Ti usw.), ohne weiteres eintritt. Dies erfolgt wohl auch deshalb, weil diese Metalle durch Komplexon stark beansprucht sind.

Einfluß von Zeit sowie p_H-Wert der Lösung

Anfänglich gemachte Untersuchungen ergaben bei der Aufstellung einer Eichkurve unerwartet starke Abweichungen. Es war auf das genaue Einhalten eines bestimmten p_H-Wertes nicht allzu großer Bedacht gelegt worden. Ein eingehenderes Studium des p_H-Einflusses zeigte nun, daß Änderungen der Säurestufe in der Lösung unter Umständen große Wirkung haben können. Einmal wirkt der Farbstoff auch als p_H-Indicator und ändert mit wechselndem p_H-Wert seine Farbe. Dies allerdings wird durch die fluorierte Blindprobe ausgeschaltet. Meßbare Änderungen der Absorption treten bei 620 mμ an reinen Farbstofflösungen übrigens erst

oberhalb von p_H 6 auf. Diese Art von Einfluß kann daher außer acht gelassen werden. Schwererwiegend ist, daß sich die Zusammensetzung des Zr-Bcv.-Komplexes mit dem p_H-Wert ändert. Die Geschwindigkeit, mit der sich die verschiedenen, farbigen Komponenten bilden, hängt ebenfalls vom Säuregehalt der Lösung ab. Neutralisiert man eine Lösung, die Bcv., Zirkonium und Komplexon enthält, auf p_H 7 und setzt dann genügende Mengen von Puffer p_H 6 zu, um diesen Wert zu erreichen, so bildet sich erst eine rote gefärbte Verbindung, die sich langsam wandelt und nach 1—3 Std die stabile, je nach Zirkoniumgehalt braunrote bis olivgrüne oder blaue Endfarbe ergibt. Wiederholt man das Experiment unter sonst gleichen Bedingungen, aber unter Verwendung von Puffer p_H 5, so erfolgt die Umwandlung wesentlich schneller. Neutralisiert man die Ausgangslösung jedoch auf p_H 4 und gibt Puffer p_H 5 zu, so tritt keine rote Komponente auf und die stabile Endfärbung wird wesentlich rascher erhalten. Genauere Untersuchungen zeigten, daß die Bildung der stabilen Endfarbe mit sinkendem p_H-Wert rascher eintritt.

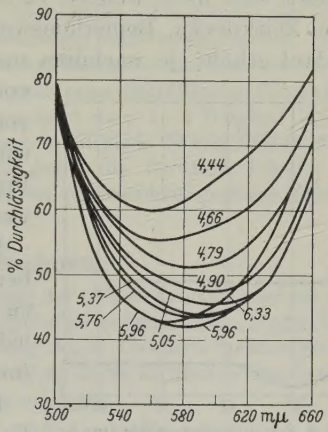


Abb. 4. Abhängigkeit der Spektralkurven vom p_H-Wert der Lösung. Die Kurven sind nach 24 Std gegen die fluorierte Blindprobe aufgenommen. 0,5 ml 0,001 m Zirkoniumoxychloridlösung, 1 ml 0,001 m Brenzcatechinviolettlösung, 1 ml 0,1 m Komplexonlösung, etwas Puffer. Nach p_H-Einstellung mit Ammoniak-Salzsäure im Volumen von 25 ml wurde der endgültige p_H-Wert gemessen. Die p_H-Werte sind an den zugehörigen Kurven vermerkt

Abb. 4 zeigt die Spektralkurven bei verschiedenen p_H-Werten, gegen die fluorierte Blindprobe aufgenommen. Trägt man die Absorptionswerte bei 620 mμ gegen den p_H-Wert der Lösung auf, so erhält man das in Abb. 5 gezeigte Diagramm. Man erkennt zwischen p_H 5 und 6 ein deutliches Plateau. Die Kurven wurden, um einen Zeiteffekt auszuschließen, nach 24stündigem Stehen aufgenommen.

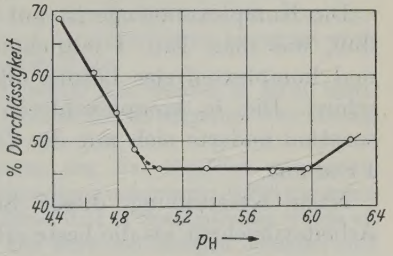


Abb. 5. p_H-Abhängigkeit der Durchlässigkeit. Die aus Abb. 4 entnommenen Werte bei 620 mμ gegen den p_H-Wert aufgetragen

Bedingungen für das analytische Arbeiten

Um nun einerseits das Meßergebnis von p_H-Einflüssen frei zu halten, wäre das Colorimetrieren am günstigsten bei einem p_H-Wert von etwa 5,5. Um aber die Zeit zum Behufe rascher Durchführung der Analyse

abzukürzen, ist die Auswahl eines möglichst tiefen p_H-Wertes erwünscht. Arbeitet man mit einem Puffer von p_H 5,2 und neutralisiert die Probe vorher möglichst genau, so ist die Färbung nach 30 min beständig und ändert sich über weitere 12 Std höchstens um 1—2%. Abb. 6 zeigt zwei Zeitkurven. Bemerkenswert ist, daß man verschiedenen Kurvenverlauf erhält, je nachdem man den p_H-Endwert durch Pufferzugabe von der sauren oder alkalischen Seite der vorneutralisierten Probe einstellt. Rascher wird das Gleichgewicht erreicht, wenn die Probelösung vor Pufferzugabe etwas saurer war als p_H 5.

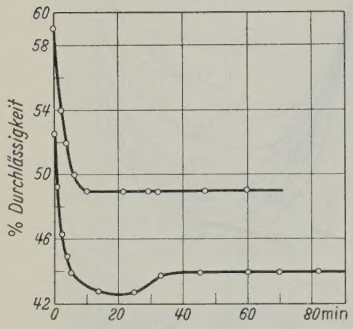


Abb. 6. Zeitabhängigkeit der Durchlässigkeit bei 620 mμ: gegen die fluorierte Blindprobe gemessen. 0,5 ml 0,001 m Zirkoniumlösung, 2 ml 0,001 m Brenzcatechinviolettlösung, 3 ml 0,1 m Komplexonlösung neutralisiert und mit Pufferlösung vom p_H-Wert 5,2 auf 25,0 ml aufgefüllt

Eine geringe Zeitabhängigkeit ist auch bei der Entfärbung durch Fluoridzugabe zu bemerken, doch handelt es sich hierbei lediglich um Intervalle von wenigen Minuten (maximal 5).

Es wurde ferner auch der Einfluß der Farbstoffmenge untersucht. Bei einem Gesamtvolumen von 25 ml waren die Eichkurven gemäß den in Abb. 1 herrschenden Bedingungen nahezu identisch, gleich ob 1 oder 2 ml Farbstofflösung verwendet wurden. Lediglich eine kleine Verlängerung des geradlinigen Teils der Eichkurve konnte mit der Erhöhung der Farbstoffmenge festgestellt werden.

Die Komplexonmenge ist auf die Intensität der Färbung ohne Einfluß, was man Tab. 1 entnehmen kann. Zwischen komplexonhaltiger und komplexonfreier Lösung allerdings besteht ein erheblicher Unterschied. Die in komplexonfreier Lösung bei 620 mμ gemessene Absorption änderte sich mit der Zeit und die Lösung bleichte nach etwa 1 Std aus.

Nach Klarstellung dieser Sachverhalte wurde die nachstehende Arbeitsvorschrift als die beste erkannt.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Absorption bei 620 mμ von der Komplexonmenge*
Die Lösungen enthielten außer den wechselnden Mengen Komplexon jeweils noch 0,5 ml 10^{-3} m Zirkoniumlösung, 2 ml 10^{-3} m Brenzcatechinviolettlösung und Puffer p_H 5,2 in 25,0 ml

ml Komplexon 10^{-1} m . .		0	0,005	0,05	0,5	1,0	3,0
Molares Verhältnis Zr : Komplexon . . .		1:0	1:1	1:10	1:100	1:200	1:600
% D	nach ½ Std . . .	50,8	49,8	50,2	49,9	50,0	49,8
	nach 1½ Std . . .	58,0	50,2	49,9	49,8	50,0	50,2

Arbeitsvorschrift

Die saure Probelösung wird in ein 25 ml-Meßkölbchen gebracht und 3 ml 0,1 m Komplexonlösung (je nach Menge der Fremdmetalle auch mehr) sowie 1 Tropfen 0,05%ige Metholrotlösung werden zugegeben. Nun neutralisiert man mit verdünntem Ammoniak vorsichtig auf eben Gelb. Anschließend bringt man mit stark verdünnter Salz- oder Salpetersäure auf eben Verfärbung nach Orange bis Rot. Dann setzt man Puffer p_H 5,2 zu, pipettiert 2 ml Farbstofflösung ein und füllt mit Puffer bis zur Marke auf. Man schüttelt gut durch und gießt etwa dieHälfte der Flüssigkeit in ein Reagensglas. Zu diesem Teil der Lösung setzt man 1—2 Tropfen 1%iger Ammoniumfluoridlösung und schüttelt um. Nach mindestens 30 min Stehen mißt man die Absorption der Probe bei 620 mμ gegen die fluorierte Lösung als Blindprobe. Bezüglich einiger weiterer Zusätze bei Anwesenheit gewisser Fremd-Ionen siehe weiter unten.

Eichkurve und Berechnung

Eine Eichkurve wird unter genauer Einhaltung der obigen Arbeitsvorschrift mit einer Lösung von genau bekanntem Zirkoniumgehaltes aufgenommen. Unter Einhaltung obiger Bedingungen und Verwendung eines Coleman-Spektralphotometers mit Halbzollküvetten ist zwischen 0 und 60 μg Zr die Eichkurve eine Gerade und die Berechnung kann gemäß der Gleichung erfolgen:

$$(100 - \% \text{ Durchlässigkeit}) \times 0{,}921 = \mu g \text{ Zr}.$$

Sollte Verwendung von größerem Probenvolum oder von mehr Komplexon nötig sein, so arbeitet man mit einem 50 ml-Kölbchen und setzt 4 ml Farbstofflösung zu. Der Faktor beträgt dann 0,46. Entsprechende Verdünnungen werden es immer ermöglichen, den Zirkoniumgehalt der Probelösung in den Bereich von 0—60 μg zu bringen um des Vorteiles, im geraden Teil der Eichkurve zu arbeiten, teilhaftig zu werden.

Reagentien und Apparate

Etwa 0,1 m Komplexonlösung. 40 g Komplexon III werden in Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung ist etwas stärker als 0,1 m, was den Vorteil hat, daß man, wenn die Zugabe von Komplexon auf die Konzentration der Fremd-Ionen berechnet wird, sicher einen kleinen Komplexonüberschuß anwesend hat.

Zirkoniumstandardlösung. 80,57 mg $ZrOCl_2$. 8 H_2O p. a. werden in 20 ml konz. Salzsäure und etwas Wasser gelöst und mit Wasser zu 250 ml aufgefüllt. Die Lösung ist 0,0010 m.

Brenzcatechinviolett. Das Indicatorpräparat der Fa. Siegfried wurde als 100%ig angenommen und keiner weiteren Behandlung unterzogen. 0,386 g wurden eingewogen und in Wasser zu 100 ml gelöst. Diese 0,01 m Stammlösung wurde zu den Versuchen bedarfsweise 1:10 verdünnt. Die Farbstofflösungen erwiesen sich über einen Zeitraum von 4 Monaten als stabil (länger wurde nicht untersucht).

1% Ammoniumfluorid in Wasser. Gesätt. wäßrige Lösung von Natriumcitrat. 0,05% Methylrot in Wasser unter Zugabe der nötigen Menge NaOH 0,01 m.

Lösungen verschiedener Metalle, meist 0,1 m als Chloride, Nitrate oder Sulfate.

Puffer p_H 5,2. 27 g Natriumacetat werden in 900 ml Wasser gelöst. Der genaue p_H-Wert wird unter Messung mit dem p_H-Meter durch Zugabe von Eisessig eingestellt. Dann füllt man zu 1 Liter auf.

Zum Photometrieren diente ein Coleman-Spektralphotometer Modell 14, mit Akkumulatorenbetrieb.

Die p_H-Messungen wurden an einem p_H-Meter Type 22 p der Fa. Radiometer, Kopenhagen, mit einer gegen einen Phosphatpuffer von p_H 6,50 geeichten Glaselektrode durchgeführt.

Einfluß von Fremd-Ionen

Allfällige Störungen wurden untersucht, indem zu wechselnden Zirkoniummengen Zusätze von Fremd-Ionen in 0,1 m Lösungen bis zu 3 ml (entsprechend einer Maskierungskapazität von 3 ml 0,1 m Komplexon) gemacht wurden, wobei man gemäß der angeführten Arbeitsvorschrift verfuhr.

Ohne jeden Einfluß erwiesen sich hierbei bis zur 3000fachen molaren Menge (auf Zirkonium berechnet): Alkalien, Ammonium, Erdalkalien, Mn, Fe^{III}, Al, La, Ce^{III}, Zn, Cd, Hg^{II}, Cu, Ni, Co, Pb, Bi, Mo, V, W, As^{III}, As^{V}, Tl und Ag (in Cl^--freier Lösung) sowie In und Ga, welche zwei nur bis 500fach geprüft wurden.

Unter allen Umständen stören Sb und Sn in beiden Wertigkeiten. Zinn(II)-Ion bildet zwar ein Komplexonat, doch wird es nach einiger Zeit oxydiert und das gebildete Zinn(IV) trübt oder färbt die Lösung. Hg^{I} disproportioniert in Gegenwart von Komplexon. Ce^{IV} stört wie alle starken Oxydationsmittel durch Oxydieren des Farbstoffes, kann aber durch etwas Ascorbinsäure leicht reduziert werden.

Uranyl-Ion bildet kein Komplexonat und reagiert auch nicht mit dem Farbstoff. In der Blindprobe aber wird die Gelbfärbung durch das Uranyl nach Fluoridzugabe ausgebleicht und dies verursacht Überwerte für das Zirkonium. Solche treten allerdings erst auf, wenn mehr als die 100fach molaren Mengen Uran anwesend sind, was wohl nur äußerst selten der Fall sein wird. Größere Uranmengen lassen sich durch Zugabe von Ascorbinsäure maskieren. Uranyl-Ion bildet mit Ascorbinsäure einen Komplex, der durch Fluorid kaum angegriffen wird. Die recht intensive Rotfärbung dieser Verbindung stört nur sehr wenig, da bei 620 mμ gemessen wird.

Thorium ist bei niederem p_H-Wert vollkommen an Komplexon gebunden. Bei p_H 5 tritt jedoch ein Teil des Thoriums zum Bcv. über und verursacht eine Rotfärbung, die durch Fluorid ausgebleicht wird. Sind Thoriummengen vorhanden, die mehr als etwa 0,2 ml 0,1 m Th-Lösung in 25 ml entsprechen, so erhält man Überwerte. Immerhin entspricht auch dies noch einer Grenzkonzentration von 1:100.

Titan allein gibt unter den Reaktionsbedingungen mit Bcv. keine Färbung. In Gegenwart von Fluorid bildet sich jedoch eine Rotfärbung. Solange die Titanmenge nicht größer ist als etwa 0,1 ml 0,1 m Lösung in 25 ml, ist kein Einfluß festzustellen. Sind größere Mengen anwesend, so ist die Rotfärbung auch durch Kleinhalten der Fluoridzugabe kaum zu unterdrücken. Man kann die Färbung aber durch Zugabe von 1—2 Tropfen gesättigter Natriumcitratlösung ausschalten, wonach noch die 3—4-fache Menge der obengenannten Titankonzentration tragbar ist. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß durch Bildung eines Citratkomplexes eine Farbänderung durch andere Metall-Ionen ausgelöst werden kann (Cr!).

Chrom(III) reagiert mit Komplexon nur äußerst langsam und bildet auch keinen gefärbten Bcv.-Komplex. Allerdings wird nach Fluoridzugabe die durch das Chrom erzeugte Farbe in der Blindprobe geändert. Es sollen daher nicht mehr als etwa 0,2 ml 0,1 m Chrom in 25 ml anwesend sein.

Beryllium bildet kein Komplexonat und reagiert auch nicht mit Bcv. Allerdings bedarf es in Anwesenheit von Beryllium einer erhöhten Fluoridzugabe, um die Blindprobe voll zu entfärben.

Yttrium verursacht merkwürdigerweise stets Unterwerte, obwohl es weder mit Bcv. noch mit Fluorid eine Farbänderung ergibt. Yttriummengen von 0,1—0,4 ml 0,1 m Y in 25 ml Lösung erzeugen ein Zirkoniumdefizit von durchschnittlich 4—5 μg.

Oxydationsmittel stören durch Oxydieren des Farbstoffes.

Seltene Erden und Edelmetalle standen nicht zur Verfügung und konnten daher leider nicht untersucht werden.

Anionen. Cl, Br, J, SO_4, ClO_4 in den während eines Analysenganges vorkommenden Konzentrationen stören nicht. Komplexbildende Anionen wie Citrat, Oxalat, Tartrat, Phosphat oder Fluorid müssen abwesend sein. Die Störung durch F^- kann durch Zusatz von Beryllium ausgeschaltet werden, doch muß dann festes Ammoniumfluorid zur Entfärbung der Blindprobe verwendet werden, da große Mengen der 1%igen Lösungen eine zu starke Verdünnung der Blindprobe bewirken würden.

Resultate und Bemerkungen

Mit Ausnahme der besonders erwähnten Metalle, sind meist viel höhere Grenzkonzentrationen als 1:3000 tragbar, wenn man die Komplexonmenge entsprechend erhöht. Eine Begrenzung allerdings tritt oft bei Metall-Ionen auf, die selbst eine Farbe besitzen oder deren Komplexonate intensiv gefärbt sind, insofern dann bei sehr hohen Gehalten die Blindlösung nicht mehr auf 100% Durchlässigkeit eingestellt werden kann.

In manchen Fällen tritt, wie Tab. 2 (S. 410) zeigt, eine Kompensation der Fehler auf. Zum Beispiel können die Hochwerte durch Uran durch die Unterwerte durch Yttrium sich gegenseitig aufheben. Andererseits ist aber bei der Kombination verschiedener Elemente das Auftreten von Störungen möglich. Zum Beispiel verlangt Be viel Fluorid. Die Fluoridmenge ist daher schwer zu bemessen. Gibt man zu viel Fluorid zu, so kann anwesendes Ti eine Rotfärbung erzeugen, die sich auch mit viel Citrat nicht mehr beherrschen läßt. Es war nicht möglich, alle erdenklichen Kombinationen zu erproben. Für die praktische Anwendung der Methode auf Spezialfälle wird es daher anzuraten sein, an künstlichen Lösungen ähnlicher Zusammensetzung, wie sie die zu analysierende Probe besitzt, die Zuverlässigkeit der Resultate zu erweisen.

Bei zu ungünstigem Verhältnis zwischen Fremdmetall und Zirkonium wird eine Trennungsoperation, die Zr anreichert und eine Verarmung an Fremdmetallen erbringt, in Erwägung zu ziehen sein. Die bekannte

Tabelle 2. *Auswahl von Resultaten an verschiedenen Mischungen nach der mitgeteilten Arbeitsvorschrift analysiert*

µg Zirkonium		Differenz	Fremdmetall in Klammer die Menge an 0,1m Lösung in ml	Bemerkung
gegeb.	gefund.			
13,6	12,9	— 0,7	Al (1) Zn (1) Cu (1)	
4,5	4,5	0,0	Al (1) Zn (0,5) Cu (1) Co (0,5)	
27,4	26,6	— 0,8	Th (0,05)	
	30,2	+ 2,8	Th (0,1)	
	27,8	+ 0,4	Ce (3)	
22,8	23,5	+ 0,7	Mo (2)	als NH_4-Molybdat
	22,0	— 0,8	V (2)	als Na-Vanadat
	23,7	+ 0,9	W (1)	als Na-Wolframat
45,5	45,6	+ 0,1	Be (1)	
	44,6	— 1,0	Bi (2)	
	46,3	+ 0,8	U (0,1)	
	48,0	+ 2,4	U (0,5)	
	46,1	+ 0,6	U (0,5)	Dieselbe Probe wie vorher, doch mit Ascorbinsäurezusatz
	44,8	— 0,7	Tl (1)	
9,1	9,5	+ 0,4	Fe (1) Al (1) Ti (0,5)	10 ml Komplexon, 4 ml Bcv. Puffer auf 50. Fehlerkompensation!
13,6	13,2	— 0,4	Fe (2) Al (2) Ti (0,2) Be (0,5) Th (0,2) Mg (2) Ca (2) Mn (1) U (0,1) Cr (0,1)	
18,2	17,8	— 0,4	Fe (2) Al (2)	5 ml Komplexon
9,1	9,1	0,0	Fe (1) Al (1) Ca (1) Mg (1) Ti (0,5) Mn (0,5) Cr (0,1)	10 ml Komplexon
49,2	49,0	— 0,2	Fe (3) Al (1) Ti (0,1) Cr (0,1) Ca (1) Mg (0,4)	10 ml Komplexon
25,5	24,0	— 1,5	Cu (0,5) Co (0,5) Zn (0,5)	
12,7	12,0	— 0,7	Ni (0,5) Co (1)	
44,7	44,6	— 0,1	Ca (2) Mg (2) Mn (1)	5 ml Komplexon
27,4	26,5	— 0,9	F (1)	4 ml 0,1 m Beryllium zur F^--Ausschaltung
27,3	27,5	+ 0,2	Fe (1) Al (1) Ti (0,1) Th (0,2) U (0,2) Cr (0,2) Mg (2) Ca (2) Mn (1) Y (0,1)	10 ml Komplexon

Phosphatfällung des Zirkoniums aus stark schwefelsaurer Lösung mag hier von Vorteil sein. In diesem Zusammenhange gewinnt die von Kinnunen[3] vorgeschlagene Abtrennung des Phosphates mit Beryllium erhöhte Bedeutung. Auch Ionenaustauscher werden in Frage kommen.

Bei zu hoher Fluoridzugabe muß beachtet werden, daß Trübungen auftreten können. Calcium wird bei p_H 5 so schwach an Komplexon

gebunden, daß Calciumfluorid ausfällt. Auch Th und Al werden nach längerem Stehen durch hohe Fluoridkonzentrationen aus dem Komplexonat gelöst und gefällt. Man soll daher den Fluoridzusatz so klein als möglich halten, was in der Arbeitsvorschrift berücksichtig ist.

Bemerkenswert ist, daß man für die Bemessung des Komplexonzusatzes Calcium und Magnesium praktisch voll in Rechnung stellen muß. Trotzdem sie bei p_H 5 nur äußerst unstabile Komplexonate bilden, genügt ihr Einfluß im Falle eines Überschusses doch, um z. B. das Aluminium-Komplexon-Gleichgewicht so weit zu verschieben, daß Aluminium mit Bcv. reagieren kann.

Zusammenfassung

In Gegenwart von Komplexon bildet Zirkonium mit Brenzcatechinviolett einen intensiv gefärbten Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 620 mμ liegt, wenn man in acetatgepufferter Lösung von p_H 5,2 arbeitet. Das Photometrieren solcher Lösungen gestattet eine genaue und hoch selektive Bestimmung von Zirkonium. Der absolute Fehler bei Zirkoniummengen von 3—60 μg überschreitet nur in sehr seltenen Fällen den Wert von 1 μg bei Verwendung von Halbzollküvetten im Colemanspektralphotometer. Im genannten Bereich ist die Eichkurve eine Gerade. Es wird mit Blindlösungen gearbeitet, die man erhält, wenn in einem Teil der Probelösung der gebildete Farbkomplex durch Zugabe von Ammoniumfluorid entfärbt wird. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, auch mit Lösungen, die gefärbte Fremd-Ionen enthalten, zu arbeiten. Störungen werden nur durch Sb, Sn und Hg^I verursacht. Für U, Y, Ti, Cr und Th ist die erlaubte Menge auf eine Grenzkonzentration von 1:100 bis 1:300 beschränkt, außer man trifft besondere Vorkehrungen zur Ausschaltung der durch sie bedingten Fehler. Die anderen Metalle sind bis zu Grenzkonzentrationen 1:3000 und darüber als unwirksam erprobt worden. Starke Oxydationsmittel sowie komplexbildende Anionen müssen entfernt werden.

Wir sind den Firmen B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, und Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland, für die Überlassung von Chemikalien zu größtem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Flaschka, H., S. Kalafalla u. F. Sadek: unveröffentlichte Untersuchungen. — [2] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **150**, 339 (1956). — [3] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **44**, 51 (1955); vgl. diese Z. **150**, 277 (1956). — [4] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun., **19**, 258 (1954). — Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [5] Snell, F. D., and C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis. Band II, S. 446ff. New York, van Nostrand 1949. — [6] Suk, V., M. Malát u. O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 679 (1954); vgl. diese Z. **145**, 215 (1955).

Doz. Dr. H. Flaschka, National Research Council, Sh. al Tahrir, Dokki, Cairo, Ägypten

Aus dem Chem. Untersuchungslaboratorium der Forschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig-Völkenrode

Eine Mikromethode zur Stickstoffbestimmung

Von

THEODOR BREYHAN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 25. April 1956)

Zur Bestimmmung des Gesamtstickstoffs wird in überwiegendem Maße bei pflanzenanalytischen Untersuchungen die Kjeldahl-Methode benutzt. Eine Differenzierung des Stickstoffgehaltes macht die Heranziehung spezieller Methoden und Arbeitsweisen notwendig, die zum Teil, wie die hydrolytische Spaltung von Proteinen, mit Substanzverlusten verbunden sein können.

Unterwirft man trockenes, stickstoffhaltiges Material einer Schmelze mit Alkalihydroxyd, so ist eine Abspaltung von Ammoniak zu beobachten. Diese Erscheinung wurde als Grundlage zur Entwicklung einer quantitativen Bestimmungsmethode benutzt, die vor allem bei der Stickstoffbilanzanalyse Anwendung finden kann.

Als Modellsubstanzen dienten zunächst die in Proteinen und frei in physiologischen Flüssigkeiten vorkommenden Aminosäuren. Es zeigte sich, daß der Aminostickstoff der meisten bekannten Aminosäuren bei dieser Methode quantitativ in Form von Ammoniak erfaßt wird. Bei einigen Aminosäuren ist aber ein abweichendes Verhalten zu beobachten; ihre Aminostickstoffwerte liegen unter denen der Theorie (Tab. 1, S. 413). Diese Schwierigkeiten werden von den sich strukturell nahestehenden Aminosäuren Leucin, Isoleucin und Valin, ferner auch von Glutaminsäure und Oxyprolin verursacht.

Die Analysenzahlen der Tab. 1 zeigen, daß auch der Amidstickstoff des Glutamins und des Asparagins, der heterocyclisch gebundene Stickstoff des Pyrrolidins beim Prolin und der des Arginins erfaßt werden. Lediglich der im Indolring des Tryptophans und im Imidazolring des Histidins festgelegte Stickstoff entziehen sich der Reaktion.

Wird die Alkalischmelze bei den Aminosäuren, deren Stickstoffwerte die Theorie nicht erreichen, in Gegenwart von kristallisiertem Natriumacetat durchgeführt, so liegen, wie die Tab. 2 (S. 413) zeigt, die Stickstoffwerte wesentlich günstiger als die entsprechenden Prozentzahlen der Tab. 1, die vergleichsweise nochmals mit angeführt werden. Auf den Zusatz von

krist. Natriumacetat kann daher bei der Analyse von seiner Zusammensetzung nach unbekanntem Material nicht verzichtet werden.

Bei anderen Modellsubstanzen wie Glutathion, Albumin hell (Merck) und einigen nach verschiedenen Fällungsmethoden gewonnenen Kartoffelproteinen tritt der Unterschied in den Stickstoffwerten bei der Schmelze mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat ebenfalls deutlich hervor (Tab. 3, S. 414). Gleichzeitig zeigt die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach dem Mikro-Dumas-Verfahren, welcher Anteil des Stickstoffs nicht erfaßt wird und wenigstens zum Teil in heterocyclischer Bindung vorliegt.

Tabelle 1

Aminosäure	%N berechnet	%NH_3-N gefunden	%N der Theorie
Glykokoll	18,6	18,4	98,90
α-Alanin	15,7	15,3	97,45
β-Alanin	15,7	15,1	96,17
Serin	13,3	13,07	98,27
Threonin	11,8	12,2	103,39
Methionin	9,39	9,4	100,16
Leucin	10,6	2,20	20,75
Isoleucin	10,6	1,38	13,01
Valin	11,9	5,07	42,60
Glutaminsäure	9,5	7,5	78,94
Asparaginsäure	10,52	9,78	93,14
Lysin · 2 HCl	12,7	12,28	96,61
Arginin	26,64	26,06	97,97
Histidin	7,3	7,6	104,10
Glutamin	19,15	19,15	100,00
Asparagin	18,6	18,3	98,38
Tryptophan	6,85	6,87	100,27
Tyrosin	7,72	8,04	104,14
Phenylalanin	8,41	8,43	100,23
Dioxyphenylalanin	7,09	7,31	103,10
Prolin	12,16	11,4	93,74
Oxyprolin	11,68	2,28	10,95

Tabelle 2

Aminosäure	%N berechnet	%NH_3-N gefunden	%N der Theorie	Art der Schmelze
Oxyprolin	11,68	2,28	10,95	nur NaOH
		6,95	50,94	NaOH + Na-acetat
Glutaminsäure	9,5	7,5	78,94	nur NaOH
		8,91	93,60	NaOH + Na-acetat
Isoleucin	10,6	1,38	13,01	nur NaOH
		8,09	76,32	NaOH + Na-acetat
Leucin	10,6	2,20	20,75	nur NaOH
		9,48	89,43	NaOH + Na-acetat
Valin	11,9	5,07	42,60	nur NaOH
		10,59	89,00	NaOH + Na-acetat

Häufig wird nach der chromatographischen Auftrennung von Proteinhydrolysaten an der Säule der Stickstoff der Einzelfraktionen der verschiedenen Aminosäuregemische nach KJELDAHL bestimmt. Liegen nach dem Chromatographieren reine Aminosäurelösungen vor, so läßt sich nach dem Eindampfen der einzelnen Lösungen der Gehalt an Aminostickstoff nach der vorliegenden Methode erfassen.

Tabelle 3

Substanz	% Gesamt-N Mikro-Dumas	$\%NH_3$-N	NH_3-N in % vom Gesamt-N	Art der Schmelze
Gluthation				
10,15 mg	13,66	12,1	88,57	nur NaOH
11,96 mg		12,8	93,70	NaOH + Na-acetat
Albumin (hell)				
14,02 mg	12,64	11,6	91,77	nur NaOH
13,03 mg		11,7	92,56	NaOH + Na-acetat
Kartoffelprotein bei				
p_H 5 gefällt		9,11	75,78	nur NaOH
13,79 mg	12,02	10,54	87,68	NaOH + Na-acetat
14,24 mg				
Kartoffelprotein in				
m. Äthanol gefällt	8,80	6,7	76,13	nur NaOH
10,83 mg		7,65	86,93	NaOH + Na-acetat
10,86 mg				

Die Tab. 4 enthält Analysenergebnisse von Aminosäuregemischen, wie sie bei derartigen chromatographischen Trennungen anfallen können[1].

Tabelle 4. *Analysen von Aminosäuregemischen*

Aminosäuregemisch Nr.	Menge mg	$\%NH_2$-N berechnet	$\%NH_2$-N gefunden	$\%NH_2$-N des theoret. Wertes
I	8,99	7,55	7,32	96,95
II	8,50	16,9	17,06	100,94
III	6,81	10,03	9,45	94,21
IV	7,91	13,11	13,37	101,98
V	6,46	12,66	11,79	93,12
VI	7,16	10,79	9,30	84,77

Aminosäuregemisch Nr. I

1. Tryptophan,	2,11 mg	mit 0,144 mg NH_2-N
2. Tyrosin,	3,07 mg	„ 0,260 mg NH_2-N
3. Phenylalanin,	3,81 mg	„ 0,294 mg NH_2-N
	8,99 mg	„ 0,698 mg NH_2-N

Aminosäuregemisch Nr. II

1. Lysin,	2,65 mg	mit 0,339 mg NH_2-N
2. Histidin,	2,54 mg	„ 0,229 mg NH_2-N
3. Arginin,	3,31 mg	„ 0,869 mg NH_2-N
	8,50 mg	„ 1,437 mg NH_2-N

Aminosäuregemisch Nr. III

1. Glutaminsäure,	3,34 mg	mit	0,318 mg NH_2-N
2. Asparaginsäure,	3,47 mg	„	0,365 mg NH_2-N
	6,81 mg	„	0,683 mg NH_2-N

Aminosäuregemisch Nr. IV

1. Serin,	2,14 mg	mit	0,329 mg NH_2-N
2. Cystein,	2,03 mg	„	0,243 mg NH_2-N
3. Threonin,	1,97 mg	„	0,180 mg NH_2-N
4. Glykokoll,	1,77 mg	„	0,285 mg NH_2-N
	7,91 mg	„	1,037 mg NH_2-N

Aminosäuregemisch Nr. V

1. Alanin,	1,96 mg	mit	0,308 mg NH_2-N
2. Valin,	2,30 mg	„	0,275 mg NH_2-N
3. Leucin,	1,30 mg	„	0,139 mg NH_2-N
4. Isoleucin,	0,90 mg	„	0,096 mg NH_2-N
	6,46 mg	„	0,818 mg NH_2-N

Aminosäuregemisch Nr. VI

1. Prolin,	3,45 mg	mit	0,419 mg NH_2-N
2. Oxyprolin,	0,44 mg	„	0,047 mg NH_2-N
3. Methionin,	3,27 mg	„	0,307 mg NH_2-N
	7,16 mg	„	0,773 mg NH_2-N

Insgesamt ergaben bei den Analysen I--VI 45,83 mg Substanz 3,219 mg NH_2N = 7,02%. Berechnet wurden 3,45 mg NH_2N = 7,51%.

Die routinemäßige Bestimmung des Aminostickstoffs z. B. in Pflanzenpreßsäften oder Proteinhydrolysaten ist bekanntlich nach den bisherigen Arbeitsvorschriften[2] nicht möglich, da einige Aminosäuren nur einen bestimmten unter der Theorie liegenden Teil ihres zur Verfügung stehenden Stickstoffs als Aminostickstoff abspalten.

Die Methode der Alkalischmelze macht, wie die oben angeführten Beispiele zeigen, eine nahezu quantitative Erfassung des Aminostickstoffs möglich.

Ausführung der Methode

Die Alkalischmelze der zu analysierenden Substanz wird in einem eisernen Tiegel vorgenommen, der in eine seiner Form entsprechende Vertiefung im Boden eines Erlenmeyer-Kölbchens aus Jenaer Glas hineinpaßt.

Die Abmessungen der Apparatur sind aus der Abb. 1 (S. 416) zu ersehen.

Je nach dem Stickstoffgehalt des Materials beträgt die Einwaage bei Aminosäuren 5—15 mg, bei pflanzlichem Material bis 50 mg. Die Menge des Schmelzgutes beträgt stets 0,7 g Ätznatron und 0,1 g krist. Natriumacetat ($C_2H_3O_2Na \cdot 3\,H_2O$). Die Substanz wird direkt in das eiserne Reaktionsgefäß auf einer Halbmikrowaage eingewogen und mittels eines Mikrospatels portionsweise mit dem Schmelzgemisch verrührt.

Der Eisentiegel wird dann mit Hilfe einer Pinzette in das Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, das mit dem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird, der Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr trägt. Ein durch konz. Schwefelsäure gereinigter Stickstoffstrom dient zum Übertreiben des bei dem Erhitzen gebildeten Ammoniaks. Das Ableitungsrohr des Kölbchens ist mit einem absteigendem Kühler verbunden und besitzt eine kugelförmige Erweiterung zur Begünstigung der Kondensation von Substanzdämpfen. Das Ende des Kühlers taucht in 10 ml 0,02 n Schwefelsäure.

Das Reaktionskölbchen steht während der Dauer des Erhitzens (7 min) auf einer Asbestplatte, die eine Öffnung zur Aufnahme der Vertiefung des Kölbchens

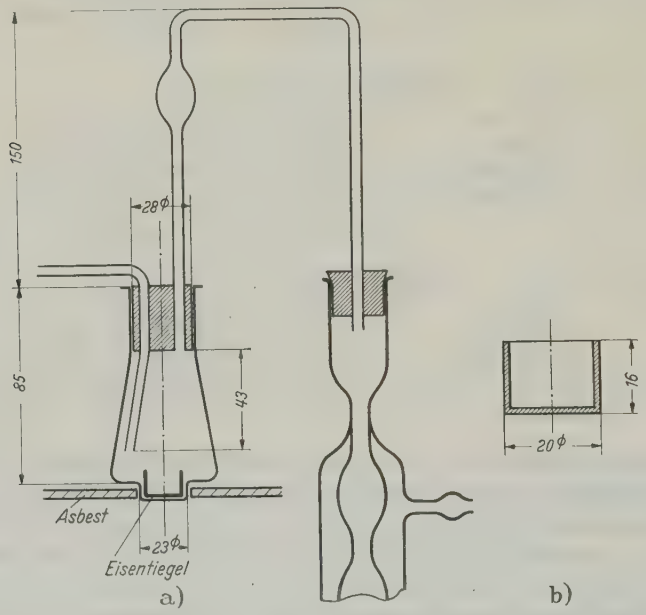


Abb. 1 a: Reaktionskölbchen mit Asbestplatte und eingesetztem Eisentiegel
b: Eisentiegel, natürliche Größe

besitzt. Das Erhitzen geschieht mit einer 5 cm hohen eben entleuchteten Flamme, so daß die Schmelze möglichst nicht über den Rand des eisernen Tiegels schäumt. Nach Beendigung des Erhitzens wird noch weitere 10 min Stickstoff durchgeleitet. Erst dann wird das Erhitzen abgebrochen und das in die Schwefelsäure eintauchende Ende des Kühlers und das Kühlerrohr sorgfältig abgespült.

Die Titration der vorgelegten 0,02 n Schwefelsäure geschieht mit 0,02 n Natronlauge unter Verwendung von Tashiro-Indicator (1 ml 0,02 n Schwefelsäure $\simeq$ 0,28 mg N). Der Zeitbedarf einer Analyse beträgt einschließlich der Titration etwa 20 min.

Zusammenfassung

Die Bestimmung von Ammoniak- bzw. Aminostickstoff in trockenem organischen Material erfolgt durch Schmelze mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und krist. Natriumacetat in einer für diesen Zweck entwickelten Apparatur.

An Hand von Modellsubstanzen wird gezeigt, daß Ammoniakstickstoffbestimmungen von Proteinen und Aminosäuregemischen durchgeführt werden können, ohne daß im Falle von Proteinen eine Hydrolyse notwendig ist. Damit ergibt sich die Möglichkeit der Durchführung von routinemäßigen Aminostickstoffbestimmungen. Der heterocyclisch im Indol-, Imidazol- und Chinolinring festgelegte Stickstoff wird nicht erfaßt, dagegen der Aminostickstoff der Aminosäuren, der Amino- und Amidstickstoff von Glutamin und Asparagin sowie der gesamte Stickstoff des Arginins und des Pyrrolidinringes.

Literatur

[1] Schramm, G., u. G. Braunitzer: Z. Naturforsch. 5b, 297 (1950). — [2] van Slyke, D. D.: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3170 (1910); vgl. diese Z. 52, 254 (1913). — [3] van Slyke, D. D.: J. biol. Chemistry 83, 415 (1929).

Dr. Th. Breyhan, Chem. Untersuchungslaboratorium, Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode, Bundesallee 50

Aus dem Anorganischen Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich/Rhein

Aluminiumbestimmung mit 8-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen, Calcium und Phosphorsäure

Von

K. Gassner

(Eingegangen am 18. Mai 1956)

Bei der Bestimmung von Aluminium in Tonerdephosphaten oder technischen Produkten ähnlicher Zusammensetzung wird die Gegenwart größerer Mengen Phosphorsäure, Eisen und Calcium als besonders störend empfunden. Man wird entweder Eisen und Calcium oder Phosphorsäure abtrennen müssen, falls Aluminium als Al_2O_3 bestimmt werden soll. Die Bestimmung als $AlPO_4$ läßt sich in Gegenwart von Eisen und Calcium durch Abscheidung aus essigsaurer Lösung bei genau einzuhaltendem p_H-Wert und vorangegangener Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} durchführen[1, 4]. Durch mehrmaliges Umfällen sowie mehrstündiges Glühen des Aluminiumphosphatniederschlages bei 1200° C wird diese Methode jedoch sehr zeitraubend.

Eine einfachere und schnellere Methode wurde in der Bestimmung des Aluminiums als Oxinat in Gegenwart maskierender Zusätze gefunden. Aluminium läßt sich von Phosphorsäure als Oxinat abtrennen[2]. Durch Tartratzusatz wird ein Ausfallen von $Al(OH)_3$ bzw. Aluminiumphosphat verhindert. Um sowohl eine Fällung von Aluminiumhydroxyd bzw.

-phosphat als auch von Calciumphosphat bzw. Hydroxylapatit zu verhindern, wurde statt Weinsäure Citronensäure zugesetzt. Die Gegenwart von 200 mg Calcium und Phosphorsäure war unter Zusatz von ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung ohne Einfluß auf die Bestimmung von 5—100 mg Al_2O_3. Eisen wird unter diesen Bedingungen zwar insofern maskiert, als eine Ausfällung als Hydroxyd unterbleibt. Auf Zusatz von Oxychinolin erfolgt jedoch die Bildung von Eisenoxinat. Versuche, Eisen und Aluminium unter diesen Bedingungen als Oxinate durch fraktionierte Fällung bei verschiedenen p_H-Werten zu trennen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Am besten gelang die Ausschaltung von Eisen als Hexacyanoferrat(II) durch Reduktion von Fe^{III} mit Ascorbinsäure und anschließender Zugabe von Natriumcyanid, wie dies H. Flaschka u. R. Püschel bei komplexometrischen Titrationen vorgeschlagen hatten[3]. Die Gegenwart beliebiger Mengen als Hexacyanoferrat(II) maskierten Eisens war ohne Einfluß auf die Aluminiumbestimmung. Unter Zugabe von Ammoniumcitrat und Cyanid nach Reduktion mit Ascorbinsäure konnten 5—100 mg Al_2O_3 neben 200 mg Calcium und Eisen sowie Phosphorsäure mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 0,2 mg Al_2O_3 analysiert werden.

Beleganalysen

Aus einer Lösung von Aluminiumsulfat mit gravimetrisch als Al_2O_3 festgestelltem Titer wurden verschiedene Anteile zu jeweils 200 mg gelöstem Fe_2O_3, CaO und H_3PO_4 gegeben; in der Lösung wurde nach der unten beschriebenen Arbeitsvorschrift das Aluminium bestimmt (Tab. 1).

Tabelle 1

mg Al_2O_3		Auswaage mg Oxinat	mg Al_2O_3		Auswaage mg Oxinat
vorgegeben	gefunden		vorgegeben	gefunden	
5,8	5,9	53,0	58,0	58,4	526,0
	5,9	53,0		57,7	520,2
	5,9	52,8		58,2	524,3
11,6	11,6	104,9		58,0	522,8
	11,6	104,2	87,0	87,3	786,2
	12,0	108,5		87,1	784,7
	11,8	106,0		87,5	788,3
29,0	29,2	263,3	116,0	116,3	1047,4
	29,2	263,1		117,6	1059,6
	29,2	262,8		117,1	1055,1
	28,8	259,6		118,0	1063,0

Arbeitsvorschrift

Reagentien. 2%ige Oxychinolinacetatlösung, hergestellt durch Lösen von Oxychinolin p. a. in 2 n Essigsäure. Ammoniakalische Ammoniumcitratlösung (400 g Citronensäure DAB 6 werden in konz. Ammoniak gelöst und mit konz. Ammoniak zu 1 l aufgefüllt). Natriumcyanid fest. Ascorbinsäure. Phenolphthaleinlösung (1%ig alkoholisch).

Enthält die Probe außer Eisen weitere Schwermetalle, so wird mit Natronlauge und Natriumsulfid in der Hitze gefällt, nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert und das Filtrat angesäuert. Der Schwefelwasserstoff wird verkocht und etwa ausgefallener Schwefel abfiltriert. Enthält die Probe außer Eisen keine weiteren Schwermetalle oder sind diese vorher entfernt, so kann in Gegenwart von bis zu etwa 200 mg CaO, 200 mg Fe_2O_3, 200 mg MgO und Phosphorsäure wie folgt verfahren werden: Die etwa 200 ml betragende mineralsaure Probelösung, deren Aluminiumgehalt zwischen 5 und 100 mg Al_2O_3 betragen soll, wird mit Ammoniak soweit neutralisiert, daß eben noch keine Niederschlagsbildung eintritt (p_H 2—4). Man setzt eine Spatelspitze feste Ascorbinsäure zu und rührt die Lösung um. Darauf werden 10 ml ammoniakalische Ammoniumcitratlösung und anschließend einige Spatelspitzen festes Natriumcyanid zugegeben. Man erwärmt die Lösung bis zum Aufkochen und gibt, falls die Lösung nicht klar geworden ist, noch einige Spatelspitzen Natriumcyanid und gegebenenfalls noch weitere 5 ml ammoniakalische Ammoniumcitratlösung zu. Bei Anwesenheit von Magnesium setzt man etwa 1 g Ammoniumphosphat zu und läßt die Lösung 3 Std mechanisch durchrühren; man filtriert vom ausgeschiedenen Magnesiumammoniumphosphat ab und verwendet das Filtrat zur Aluminiumbestimmung. (Der Rückstand kann zur Bestimmung des Magnesiums, z. B. als $Mg_2P_2O_7$, dienen.)

Ist Magnesium abwesend bzw. abgetrennt, so läßt man in die heiße Lösung (ungefähr 90° C) aus einer Pipette unter Rühren solange 2%ige essigsaure Oxychinolinlösung eintropfen, bis auf weiteren Oxychinolinzusatz keine Fällung mehr erfolgt. Nun wird bis zur deutlichen Rotfärbung Phenolphthaleinlösung zugesetzt. Man stellt mit Essigsäure (1:1) bzw. Ammoniak (1:1) gerade auf Phenolphthalein-Rotfärbung ein und gibt einige Tropfen Ammoniak im Überschuß zu. Darauf läßt man etwa 20 min auf dem Wasserbad digerieren und filtriert durch einen gewogenen Porzellanfiltertiegel. Der Niederschlag wird mit wenig heißem und kaltem Wasser gewaschen (farbloses Filtrat), 1 Std bei 120° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Berechnung:
$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 11{,}1}{\text{Einwaage}} = \%\ Al_2O_3.$$

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, um Aluminium in Gegenwart von Eisen, Calcium und Phosphorsäure als Oxinat zu bestimmen. Eisen wird als Hexacyanoferrat(II), Calcium mit Hilfe von Ammoniumcitrat getarnt. Gleichzeitig anwesendes Magnesium wird vor der Oxinfällung als Magnesiumammoniumphosphat abgetrennt. Der relative Fehler liegt unter $\pm$ 1%.

Literatur

[1] Analyse der Metalle, Bd. II/1, S. 7. Springer-Verlag 1953. — [2] Siehe unter anderem Berg, R.: Das 8-Oxychinolin (Oxin), Böttger'sche Sammlung Bd. 34, Stuttgart: F. Enke 1935. — [3] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **143**, 333 (1954). — [4] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, S. 44. Düsseldorf: Stahleisen-Verlag 1939.

Dr. Kurt Gassner, Wiesbaden-Biebrich, Sickingenstr. 1

Aus dem Anorganischen Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich/Rhein

Turbidimetrische Sulfatbestimmung in Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen

Von

K. Gassner und H. Friedel

(Eingegangen am 18. Mai 1956)

Zur raschen und zuverlässigen Feststellung des Sulfatgehaltes in technischer Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen (Naßverfahren) sind sowohl die klassische gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat als auch die Bestimmung als Benzidinsulfat[3] wenig geeignet.

Einige Autoren[1] ermitteln den Sulfatgehalt verschiedener technischer Produkte sowie physiologischer Flüssigkeiten durch Nephelometrie bzw. Turbidimetrie der durch Zusatz von Bariumchlorid entstehenden Bariumsulfat-„Sole". Die Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, daß die Teilchengröße reproduziert werden muß. Durch verschiedene stabilisierende Zusätze wird dieser Effekt ennähernd erreicht. Im allgemeinen wird man jedoch mit etwa $\pm$ 10% Fehlerbreite rechnen müssen und oft ist die Reproduzierbarkeit noch schlechter, so daß manche Autoren aus diesem Grund von dieser Methode Abstand nehmen[5, 7, 8]. A. Ringbom[4] erreicht eine höhere Genauigkeit durch eine Trübungstitration, die von R. Wickbold[8] auch zur Bestimmung kleinster Sulfatgehalte angewendet wird. Dieser konnte auf diese Weise in 80%iger alkoholischer Lösung 0,03—1,5 mg SO_3 mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% bestimmen. G. Toennis u. B. Bakay[7] verwenden die unter gewissen Bedingungen in alkoholischer Lösung erzeugten Bariumsulfattrübungen zur nephelometrischen Messung und erreichten eine Genauigkeit von $\pm$ 1%. A. Steinbergs[6] hat in jüngster Zeit den Sulfatgehalt von Böden turbidimetrisch ohne Schutzkolloidzusatz ermittelt; allerdings beträgt der Zeitbedarf für eine Bestimmung mehrere Stunden.

Für unsere Zwecke war, schon durch den hohen Salzgehalt der Meßlösungen bedingt, ein Zusatz von Alkohol bis zu 80% nicht möglich. Andererseits mußte größter Wert auf Schnelligkeit gelegt werden. Es wurde daher versucht, mit Gelatine als stabilisierendem Zusatz ohne Anwendung von Alkohol zu arbeiten.

Experimentelles

Gelatine. Die meisten der im Handel erhältlichen Gelatinesorten enthalten mehr oder weniger Sulfat, das sich, wie einige Versuche zeigten,

auch durch Anionenaustausch[2] nicht restlos entfernen läßt. Es wurde daher auf völlig sulfatfreie Gelatine bewußt verzichtet, in der Hoffnung, durch einmal auf Gelatine erzeugte Bariumsulfatkeime, welche zusammen mit Bariumchlorid zur sulfathaltigen Lösung gegeben werden sollten, spontane Fällungen und gleichmäßige Teilchengröße zu erzielen. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Meßwerte konnten bei den handelsüblichen Gelatinesorten einige Unterschiede beobachtet werden. Am besten bewährte sich Gelatine Nr. 753/8 (Deutsche Gelatine-Fabriken, Göppingen) und Kupferetikett (E. Merck, Darmstadt).

Bariumchloridzusatz. Von entscheidender Bedeutung erwies sich die möglichst homogene Vermischung von Gelatine, Sulfat und Bariumchlorid. Dies wurde durch Zugabe einer Bariumchlorid und geringe Mengen Bariumsulfat enhaltenden Gelatinelösung zur gelatinehaltigen Meßlösung erreicht. Erfolgte der Bariumchloridzusatz auf andere Weise, so schwankten die Meßwerte innerhalb von $\pm$ 12%.

Optimaler p_H*-Wert.* In phosphorsaurer Lösung von etwa p_H 1—2 erfolgte die Trübungsbildung spontan und gleichmäßig; geringe Aciditätsunterschiede zwischen p_H 1,0 und 2,5 waren ohne Einfluß auf die Meßergebnisse.

Messung. Es wurden die Extinktionen durchfallenden Lichtes im Elko II, Zeiss, Filter S 53, 2 cm-Küvetten gegen die Blindlösung gemessen (Tab. 1).

Tabelle 1

Angewandt mg SO_3/50 ml Meßlösung	Extinktion	Extinktion, 14 Tage später gemessen
0,40	0,098	0,096
	0,100	0,097
	0,096	0,097
0,80	0,220	0,224
	0,220	0,223
	0,218	0,225
1,20	0,353	0,363
	0,354	0,363
	0,355	0,362

Wie Tab. 1 zeigt, lassen sich unter Verwendung derselben Gelatinelösung die Extinktionswerte mit einer maximalen Abweichung von $\pm$ 2% reproduzieren. Die Werte sind innerhalb dieser Genauigkeit von 0,40 bis 1,60 mg SO_3/50 ml linear konzentrationsabhängig. Diese gute Reproduzierbarkeit und lineare Konzentrationsabhängigkeit konnten jedoch nur unter Einhaltung gewisser optimaler Bedingungen (s. Arbeitsvorschrift) erreicht werden. Von entscheidender Bedeutung ist, wie nicht anders zu erwarten, die Beschaffenheit der Reagenslösung. Wurde z. B. statt Bariumchlorid in fester Form Bariumchloridlösung mit Gelatinelösung

vermengt, so war die Reproduzierbarkeit bedeutend schlechter. Der Übergang auf einen neuen Bariumchlorid-Gelatineansatz bedeutete meist eine geringe, gleichsinnige Verschiebung der Eichpunkte. Gealterte Gelatinelösungen zeigten nach etwa 10 Wochen Abweichungen von den früheren Meßwerten bis zu 10%. Die Eichwerte wurden daher für jeden Bariumchlorid-Gelatineansatz und jeweils nach 3 Tagen neu ermittelt.

Störungen

Relativ hohe Salzkonzentrationen (geringer Sulfatgehalt) sowie geringe Unterschiede in der Acidität — bedingt durch verschiedene Einwaagen an Phosphorsäure — haben keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse. Kondensierte Phosphate müssen durch Säurehydrolyse in die Orthoform übergeführt werden, da die kondensierten Phosphate die Trübungsausbildung vermindern bzw. verhindern.

Arbeitsvorschrift

Geräte. Elko II Zeiss, Filter S 53, 2 cm-Küvetten. Pipetten zu 5, 10, 15, 20, 25, 30 ml. Bürette zu 50 ml. Erlenmeyer-Kolben zu 100 ml. Meßkolben zu 500 und 100 ml.

Reagentien. Bariumchlorid $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ p. a. Merck. Gelatine Nr. 753/8 (Deutsche Gelatine-Fabriken, Göppingen). Gelatinelösung: 10 g Gelatine werden unter Zugabe von etwa 1 g Thymol unter Erwärmen in 2 l dest. Wasser gelöst. Bariumchlorid-Gelatinelösung: Von genau 500 ml 0,5%iger Gelatinelösung entnimmt man 3 ml, gibt 10 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (fest) zu und schüttelt bis zur völligen Lösung; die Lösung ist mindestens 14 Tage verwendbar. Sulfat-Stammlösung: 200 g Phosphorsäure konz. therm. + 200 ml 0,1 n Schwefelsäure werden mit dest. Wasser zu 1000 ml aufgefüllt; 1 ml $\hat{=}$ 0,8 mg SO_3. Sulfat-Eichlösung: 100 ml Stammlösung werden mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt; 1 ml $\hat{=}$ 0,08 mg SO_3. Phosphorsäure: 1 Vol konz. Säure p. a. + 25 Vol Wasser.

Blindlösung. 10,0 ml Phosphorsäure (1:25) werden in einen trockenen 100 ml-Erlenmeyer-Enghalskolben pipettiert, aus einer Bürette ergänzt man das Volumen mit dest. Wasser auf 40,0 ml und fügt 5,0 ml 0,5%ige Gelatinelösung zu. Man schwenkt zur gründlichen Durchmischung mehrmals um und läßt dann langsam aus einer Pipette, unter dauerndem Umschwenken des Kolbens, 5,0 ml Bariumchlorid-Gelatinelösung zulaufen.

Eichung. 5,0, 10,0 und 15,0 ml Sulfat-Eichlösung, entsprechend 0,4, 0,8 und 1,2 mg SO_3 werden in trockene 100 ml-Erlenmeyer-Kolben pipettiert und wie unter Blindlösung beschrieben behandelt. (Ergänzen mit dest. Wasser auf 40 ml usw.)

Die Trübungen werden nach 5 min gegen die Blindlösung in 2 cm-Küvetten Elko II, S 53, gemessen. (Man kann falls erforderlich mit der Messung auch bis zu 2 Std warten.) Vor jeder Messung wird die Küvettenwand außen sorgfältig gereinigt; nach jeder Meßreihe werden die Küvetten auch innen von anhaftender Trübung befreit. Man liest an der Meßtrommel die Extinktionswerte ab und trägt die für 0,4, 0,8 und 1,2 mg SO_3/50 ml Meßlösung erhaltenen Extinktionswerte in ein Diagramm ein. Die 3 Punkte werden, falls nötig unter Mitteln, durch eine Gerade verbunden. Die Eichung gilt für einen Bariumchlorid-Gelatineansatz; zur Kontrolle läßt man jedoch bei jeder Meßreihe die Eichpunkte für 0,8 und 1,2 mg SO_3 mitlaufen, wobei man geringfügige Korrekturen außer acht läßt. Die Verlängerung der Eichgeraden schneidet normalerweise nicht den Nullpunkt.

Anwendungsbeispiele

Bestimmung von Sulfat in Phosphorsäure. 5 g bzw. 5 ml der etwa 0,2—2% SO_3 enthaltenden Säure werden in einem Meßkolben mit dest. Wasser auf 500 ml aufgefüllt, je nach zu erwartendem Gehalt werden 5—40 ml entnommen und wie unter Blindlösung beschrieben weiterbehandelt. Normalerweise entnimmt man 15 ml. Nach 5 min wird gegen die Blindlösung gemessen. Falls der erhaltene Extinktionswert unter 0,100 oder über 0,450 liegt, wird die Messung so wiederholt, daß nach Entnahme eines kleineren oder größeren aliquoten Teils die Extinktion innerhalb 0,1—0,45 liegt. Der günstigste Bereich ist zwischen 0,200—0,400 Extinktion.

Bestimmung von Sulfat in entsulfatisierter Phosphorsäure. 10 g bzw. 10 ml Säure von einem SO_3-Gehalt $< 0{,}2\%$ werden mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es werden 5—40 ml entnommen; man verfährt wie oben beschrieben weiter.

Sulfatbestimmung in phosphorsauren Salzen. Von Orthophosphaten mit einem Gehalt $< 0{,}2\%$ SO_3 werden 10 g in einem 100 ml-Meßkolben in etwa 70 ml dest. Wasser gegebenenfalls unter Säurezugabe gelöst, mit Salzsäure (1:1) bzw. Ammoniaklösung (1:1) tropfenweise unter Tüpfeln auf Indicatorpapier (Lyphanpapier) auf etwa p_H 1,5 eingestellt und aufgefüllt. Je nach Gehalt gibt man 5 bis 35 ml in einen trockenen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, fügt 5 ml 1 n Salzsäure zu und mischt. Nach Zugabe von 5 ml Gelatinelösung wird wie unter Phosphorsäure beschrieben verfahren. Von Orthophosphaten mit einem SO_3-Gehalt $> 0{,}2\%$ löst man 1 g Salz und füllt nach Einstellung auf p_H 1,5 auf 100 ml auf. 5—35 ml werden je nach Gehalt entnommen, mit 5 ml Phosphorsäure (1:25) versetzt und wie oben beschrieben weiter behandelt. Kondensierte Phosphate müssen vor der Bestimmung durch Säurehydrolyse in die Orthoform übergeführt werden.

Berechnung. Aus dem Eichdiagramm werden die den gemessenen Extinktionen entsprechenden Milligramme SO_3 abgelesen.

$$\% SO_3 = \frac{\text{mg } SO_3 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}} \cdot F \qquad F = \frac{\text{aufgefülltes Volumen in ml}}{\text{entnommenes Volumen in ml}}$$

Der Zeitbedarf für eine Analyse ist gering; eine Bestimmung läßt sich einschließlich Eichung bei Proben ungefähr bekannten Sulfatgehaltes in wenigen Minuten durchführen. Bei Proben völlig unbekannten Gehaltes kommt man meist mit 2 Bestimmungen ans Ziel.

Einige technische Phosphorsäuren und Salze wurden sowohl nach dieser Arbeitsvorschrift als auch gravimetrisch ($BaSO_4$) auf Sulfatgehalt untersucht. Dabei ergaben sich z. B. folgende Übereinstimmungen:

Phosphorsäuren % SO_3 grav.	0,24	0,50	0,65	0,70	0,88	1,08
Phosphorsäure % SO_3 turbidim.	0,26	0,51	0,66	0,72	0,89	1,02
Salze % SO_3 grav.	0,10	0,08	0,06	0,07	0,20	
Salze % SO_3 turbidim.	0,095	0,074	0,057	0,071	0,22	

Weiter wurden in Mischungen aus 0,1 n Schwefelsäure, konzentrierter Phosphorsäure, CaO, Fe_2O_3 und Al_2O_3 der Sulfatgehalt bestimmt.

% SO_3 gegeben	0,52	0,72	1,16	1,00	0,19	0,24	0,80	1,30	1,00	2,04	1,64
% SO_3 gefunden	0,55	0,72	1,18	0,99	0,21	0,26	0,80	1,32	1,03	1,98	1,64

Der durchschnittliche relative Fehler betrug daher $\pm$ 3%.

Zusammenfassung

Es wird eine Schnellmethode zur Bestimmung von Sulfat in technischer Phosphorsäure und Phosphaten angegeben, die auf der Messung der auf Zusatz von Bariumchlorid entstehenden Trübungen beruht. Um spontane reproduzierbare Trübungen zu erhalten, wird bei p_H 1,0—2,0 die 0,40—1,60 mg SO_3/50 ml enthaltende Phosphorsäurelösung mit Gelatine, Bariumchlorid und bariumsulfathaltiger Gelatine homogen vermischt. Sulfatgehalte von 0,01—2% SO_3 in technischer Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen wurden mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3% bestimmt.

Literatur

[1] Denis, W., and L. Reed: J. biol. Chemistry **71**, 191 (1927); vgl. diese Z. **94**, 138 (1933). — Sheen, R. T., H. L. Kahler and E. M. Ross: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 262 (1935); vgl. diese Z. **105**, 151 (1936). — Meder, G., and E. J. Stavers: J. Lab. clin. Med. **25**, 624 (1940). — Lange, B.: Kolorimetrische Analyse, 4. Aufl. 1952, S. 214 m. weiteren Lit.-Angaben. — [2] Honda, M.: J. chem. Soc. Japan **70**, 55 (1949). — [3] Müller, W. J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1587 (1902); vgl. diese Z. **43**, 112 (1904). — [4] Ringbom, A.: diese Z. **122**, 263 (1941). — [5] Senior, N.: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **20**, 507 (1947). — [6] Steinbergs, A.: Analyst **80**, 457 (1955); vgl. diese Z. **151**, 63 (1956). — [7] Toennis, G., and B. Bakay: Analyt. Chemistry **25**, 160 (1953); vgl. diese Z. **144**, 382 (1955). — [8] Wickbold, R.: Angew. Chem. **65**, 159 (1953); vgl. diese Z. **144**, 381 (1955).

Dr. Kurt Gassner, Wiesbaden-Biebrich, Sickingenstr. 1

Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Ammonium Aurin Tricarboxylate as a Reagent in Inorganic Analysis

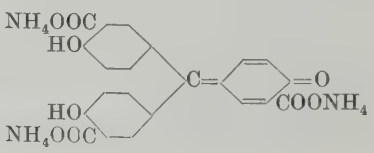
Part I. Colour Reactions with Metallic Ions

By

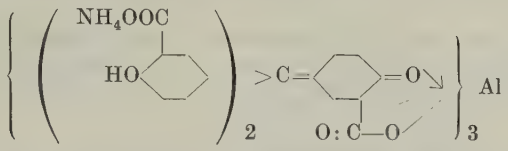
Anil K. Mukherji and Arun K. Dey

(Eingegangen am 5. Mai 1956)

Ammonium aurin tricarboxylate is known to produce coloured lakes with aluminium salts and has been widely used for the colorimetric determination of aluminium. The salt has the structure:



and the salt with aluminium forms a 1 : 3 complex of the composition:



Owing to its application in the analysis of aluminium it is called Aluminon. Ware[3] described this reagent as sensitive to uranium. Mutoni[1] has studied the interference of various ions in the reaction between aluminium and aluminon. Smith, Sager and Siewers[2] described the preparation and colorimetric properties of aluminon. They also reported that at high p_H media the ammonium salt is unsuitable in aqueous solutions and recommended a p_H of 4.2 for the determination of aluminium. We have in this paper noted qualitatively the reactions of aluminon with various metallic ions in order to extend the use of this reagent in inorganic analysis.

Experimental

A 0.1 % solution of the ammonium salt of aurin tricarboxylic acid (B. D. H. indicator) was prepared in water. Freshly prepared solutions were used for the tests. Solutions of various metallic salts using analytical grade reagents were prepared of 0.1 M concentration in water, acid being added in several cases to prevent hydrolysis. In several test tubes 1 ml of the solutions were taken and 2 drops of the indicator solution added to each and the colour was visually noted and compared with an equal amount of the indicator diluted with water to the same extent. The Table 1 records the colour reactions produced with various metallic salts:

Table 1

Salt	Colour	Remarks
1. The indicator	Orange	
2. $AgNO_3$	Dark orange colour	
3. $Hg_2(NO_3)_2$ *	Orange precipitate	
4. $Pb(NO_3)_2$	Purple precipitate	Sensitive with dilute solutions
5. $CuSO_4$	Dark purple colour	Sensitive with dilute solutions
6. $CdSO_4$	Orange precipitate	
7. $Bi(NO_3)_3$ *	No particular change	
8. $HgCl_2$	No particular change	
9. $SnCl_4$ *	Orange precipitate	
10. Na_3AsO_4	No particular change	
11. $SbCl_3$ *	No particular change	
12. $Al(NO_3)_3$	Dark red precipitate	Sensitive with dilute solutions

Table 1. (Continued)

Salt	Colour	Remarks
13. $FeCl_3$	Dark violet colouration and precipitate	Sensitive with dilute solutions
14. $Cr(NO_3)_3$	Dark purple precipitate	
15. $NiSO_4$	Dark orange colour	
16. $CoSO_4$	Dark orange colour	
17. $MnCl_2$	Orange colour	
18. $Zn(NO_3)_2$	Orange precipitate	
19. $BaCl_2$	Orange precipitate	
20. $SrCl_2$	Orange colour	
21. $CaCl_2$	Violet colour	
22. $MgSO_4$	Orange colour	
23. $UO_2(NO_3)_2$	Reddish violet colour	Very sensitive even with dilute solutions
24. $ThCl_4$	Light violet colour	Sensitive with dilute solutions

* Acid added to prevent hydrolysis.

We have further noticed that dilute solutions of uranium and thorium of various concentrations (10^{-3} to 10^{-5} M) with the reagent are found to obey Beers law as observed with Unicam SP 500 spectrophotometer.

Further work on the quantitative determination of dilute solutions of uranium and thorium and on the nature of the complex is in progress. The effect of p_H on the colour with other salts of the metals and with salts of the rarer elements is also being studied.

Summary

Ammonium aurin tricarboxylate produces characteristic colour with various metallic ions. The colour reactions are quite sensitive especially in the case of uranium and thorium besides aluminium and beryllium. The use of the reagent in analysis is suggested.

References

[1] Mutoni, F.: Ann. Chim. applicata, **37**, 340 (1947). — [2] Smith, W. H., E. E. Sager and I. J. Siewers: Analyt. Chemistry **21**, 1334 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 119 (1951). — [3] Ware, E.: U.S. Atomic Energy Comm. Rep. MDDC 1432, 20, (1945).

Dr. A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

National Physical Laboratory of India, New Delhi

New Reagents for Determination of Thorium

Part I

Hydroxy and Methoxy Derivatives of Cinnamic Acid

By

M. R. Verma, S. D. Paul and K. C. Agrawal

(Eingegangen am 15. Mai 1956)

In recent years, considerable amount of attention has been paid to the investigation of organic acids for separation and for estimation of thorium, when present alone or in admixture with rare-earths. In the classical procedures, oxalic acid[17] and m-nitrobenzoic acid[1, 10] had been frequently employed. In an excellent review, Moeller, Schweitzer and Starr[8], have summarised the position up to the middle of 1947 and indicated the advantages and disadvantages of several organic acids used for the precipitation of thorium. Since then considerable amount of work has emerged from a large number of laboratories suggesting the use of newer reagents. Raghava Rao and his colleagues investigated benzoic acid[20] and its derivatives[9, 14] dicarboxylic acids[19], aryl oxy-acetic acids[21] and their halogen substituted derivatives[5] etc. Datta and Banerjee have investigated halogen derivatives of phenoxy-acetic acid[4], aryl derivatives of fatty acids[2] and p-amino salicylic acid[3]. Derivatives of arsonic acid[15] have also been employed for the precipitation of thorium.

By a reference to the older literature, it is noted that cinnamic acid[6, 7] was attempted as a reagent for precipitation of thorium, but it was found to give incomplete separation. In view of the recent investigations, that the behaviour of some of the organic acids as precipitants improves by adding a suitable substituent in the molecule, it was attempted to prepare derivatives of cinnamic acid and examine these as possible reagents for precipitation and separation of thorium.

In the present communication, some of the hydroxy and methoxy derivatives of cinnamic acid were prepared and conditions for precipitation or separation of thorium with these investigated.

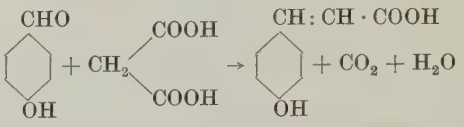
Experimental

Preparation of Derivatives of Cinnamic Acid

In the initial stages, derivatives of cinnamic acid were prepared in accordance with the method of Robinson and Shinoda[16] by condensing 1 mole of the aromatic aldehyde with 2.5 moles of malonic acid in

presence of 3 moles of pyridine and few drops of piperidine. Later on Pandya's[11, 12, 13] method was adopted for the preparation of these. The method consists in condensation of 1 mole of the aldehyde with 1 mole of malonic acid in presence 0.15 mole of pyridine.

The following equation typifies one of the products:



Cinnamic acid derivatives obtained thus were further purified by recrystallisation from alcohol.

All the compounds prepared were of the trans-form. Following is the list of derivatives prepared. Alongside are given the m.pts. found and compared with those described in the literature.

m-Hydroxy cinnamic acid. (m-Coumaric acid) m.pt. found: 190—191°; given 191° C;

p-Hydroxy cinnamic acid (p-Coumaric acid) m.pt. found: 206—207°; given 206° C;

p-Methoxy cinnamic acid m.pt. found: 169—170°; given 170° C;

3-Methoxy, 4 hydroxy-cinnamic acid (Ferulic acid) m.pt. found: 168—169°; given 169° C;

3—4 Dimethoxy-cinnamic acid m.pt. found: 178—180°; given 180° C.

o-Hydroxy cinnamic acid[18] was prepared by fission of o-coumarin by digestion with 10% caustic potash in presence of freshly precipitated mercurous oxide; m.pt. found 205—207°; given 207—208° C.

Reagents and Solutions

1. Thorium nitrate: 11 g of the salt (BDH) were dissolved in water and precipitated with oxalic acid, acidity being maintained at 1—2 N. It was filtered, washed, redissolved in nitric acid, oxalate destroyed and volume made to 1 litre. Thorium oxide content of the solution was determined according to the standard[1, 10, 17] methods, the value thus obtained was used as standard in all the subsequent determinations.

2. Potassium chloride A. R.

3. Ammonia and hydrochloric acid C.P. approx: 6 N each.

4. Rectified spirit.

5. Solutions of trivalent rare-earths: Cerous sulphate; lanthanum nitrate.

6. Solutions of tetravalent salts: Zirconium nitrate; titanium sulphate; ceric sulphate.

7. Derivatives of cinnamic acid as per list above.

8. Beckman p_H meter model H 2.

9. Gooch crucibles set with asbestos mat.

Determination of Thorium when present alone or in Presence of trivalent Rare-earth Ions

To an aliquot of thorium nitrate solution (initial p_H 1.5) was added 100 ml of water and the same boiled. Separately an alcoholic solution of the reagent was made and the same added slowly with constant stirring to the boiling solution of thorium nitrate. The p_H value of the solution was adjusted to 3.8—4 by a cautious addition of ammonia when invariably thorium came down as a precipitate. The nature of precipitate however varied from acid to acid. At this stage about 0.5 g of potassium chloride was added to the solution, the same boiled for 5 minutes and set aside to digest for 1½ hours on a water bath. At the end of the period the precipitate was filtered through a Gooch crucible, washed with a hot dilute solution of the reagent, ignited and weighed as thorium oxide. A close control of p_H value is necessary especially when sulphate ions are present.

The amount of reagent which should be added for a complete precipitation of thorium ought to be 3—4 times the quantity actually needed.

By following the above described procedure, thorium can also be quantitatively precipitated in presence of trivalent rare-earths, particularly cerium and lanthanum. Only when the proportion of rare-earth ions is preponderantly high, a double precipitation is necessary.

In the following Tables (1—6) are given the values for thorium oxide in various aliquots as determined by the use of above mentioned reagents. Determination of thorium oxide has also been carried out in presence of trivalent rare-earths and these values also recorded.

Table 1. *o-Coumaric Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of rare earth oxides added g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	—	0.0052	Thorium content invariably found low
0.0060	0.0500	0.0050	
0.0150	—	0.0149	The precipitate is not very granular, hence does not filter easily
0.0150	0.0700	0.0149	
0.0300	—	0.0296	
0.0300	0.1000	0.0295	

Table 2. *m-Coumaric Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of rare earth oxides added g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	—	0.0059	
0.0060	0.0450	0.0060	
0.0150	—	0.0148	
0.0150	0.0700	0.0148	
		0.0151	
0.0300	—	0.0300	
0.0300	0.0900	0.0298	
		0.0300	

Table 3. *p-Coumaric Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of rare earth oxides added g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	—	0.0059	Granular precipitate which settles easily is obtained in all the cases
		0.0060	
0.0060	0.0500	0.0060	
		0.0062	
0.0150	—	0.0150	
0.0150	0.0750	0.0148	
		0.0149	
0.0300	—	0.0299	
0.0300	0.1000	0.0300	
		0.0300	

Table 4. *p-Methoxy Cinnamic Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of rare earth oxides added g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	—	0.0061	
		0.0059	
0.0060	0.0500	0.0058	
		0.0062	
0.0150	—	0.0150	
0.0150	0.0700	0.0150	
0.0300	—	0.0299	
0.0300	0.1000	0.0299	

Table 5. *3-Methoxy-4-hydroxy Cinnamic Acid (Ferulic Acid)*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of rare earth oxides added g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	—	0.0058	A difficultily filterable precipitate is obtained in all the cases
0.0060	0.0500	0.0058	
0.0150	—	0.0148	
0.0150	0.0750	0.0146	
0.0300	—	0.0298	
		0.0296	
0.0300	0.0900	0.0296	

Precipitation of Thorium in the Presence of quadrivalent Ions

Of the ions that are generally encountered along with thorium and cause interference in its precipitation by various reagents are, titanium (IV) and zirconium(IV) etc. Interference due to quadrivalent cerium is avoided by a prior reduction of the latter to the trivalent state with sulphur dioxide, boiling off the residual sulphur dioxide and precipitation of thorium under suitable conditions. Interference due to titanium and

zirconium can be avoided by precipitation of thorium as the oxalate. In the present investigation, it was also noted that zirconium and titanium interfere in the precipitation of thorium with each of the above mentioned derivatives of cinnamic acid.

Table 6. *3,4-Dimethoxy Cinnamic Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of rare earth oxides added g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	—	0.0058	
0.0060	0.0450	0.0062	
0.0150	—	0.0150	
0.0150	0.0800	0.0150	
0.0300	—	0.0299	
		0.0298	}
0.0300	0.1000	0.0300	
		0.0298	}

In the case of cerium (IV) it was observed that the same is reduced to the trivalent state with p-methoxy cinnamic acid or 3,4-dimethoxy cinnamic acid, thus obviating the "sulphur dioxide reduction step" when estimation of thorium is desired in the presence of quadrivalent cerium. The following procedure was followed:

To the boiling solution of the mixture of thorium and cerium(IV) which had an original p_H of about 1.0—1.5 was added an excess of alcoholic solution of p-methoxy-or 3,4-dimethoxy cinnamic acid. On further boiling, the solution became decolourised on account of the reduction of Ce^{IV} to the trivalent state. The p_H value was cautiously adjusted at 3.8—4. The precipitate was separated, dissolved in hydrochloric acid and a second precipitation carried out with an additional amount of the reagent and readjustment of the p_H. At this stage 0.5 g of potassium chloride was added. The precipitate was digested by keeping on a water bath for 1½ hours. It was then filtered in a Gooch crucible, washed with dilute solution of the reagent and ignited to ThO_2.

Some of the typical results are recorded in Tables 7 and 8.

Table 7. *p-Methoxy Cinnamic Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of ceric salt added (calculated as CeO_2) g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	0.0120	0.0058	
0.0150	0.0240	0.0148	
		0.0150	
0.0300	0.0480	0.0298	
		0.0298	

Composition of the Precipitate

In each of all these cases an attempt was made to ascertain the composition of the precipitate to see if the precipitates obtained with thorium correspond to a definite compound. It was found that even under

Table 8. *3:4-Dimethoxy Cinnamic Acid*

Wt. of ThO_2 taken g	Wt. of ceric salt added (calculated as CeO_2) g	Wt. of ThO_2 found g	Remarks
0.0060	0.0120	0.0052	Low results
		0.0046	
0.0150	0.0240	0.0148	
		0.0150	
0.0300	0.0480	0.0296	
		0.0296	

controlled conditions, the composition of precipitates is not constant with any of the acids. Determination of thorium with any of these reagents is not possible by a direct weighing of the precipitate. These have therefore to be ignited to thorium oxide in every case.

Discussion of Results

All the six derivatives of cinnamic acid mentioned before hand give a clear cut separation of thorium from trivalent rare-earths and may be employed for the estimation of thorium when present alone. However, the precipitate with p-coumaric acid on account of its granular nature, settles more easily and is considered by the present authors to be more satisfactory than other acids for separation and estimation of thorium. Somewhat low results are obtained with o-coumaric acid at low concentrations although at higher concentrations of thorium it is equally satisfactory.

When separation of thorium is sought from quadrivalent cerium ions methoxy derivatives of cinnamic acid offer a distinctive advantage over others. Simultaneous to the precipitation of thorium, these reduce cerium ions to the trivalent state, thus obviating a subsidiary step of reduction with sulphur dioxide, which may have to be resorted to when other acids are used.

Summary

O-, m- and p-hydroxy, 3-methoxy, 4-hydroxy, p-methoxy and 3,4-dimethoxy derivatives of cinnamic acid have been investigated for the separation and precipitation of thorium either when present alone or along with trivalent rare-earths. Except for somewhat low results with o-Coumaric acid at low concentration of thorium, all of these acids are

satisfactory. However, from the point of speed and expediency, p-hydroxy cinnamic acid (p-coumaric acid) gives a granular precipitate and is to be recommended. Methoxy derivatives of cinnamic acid readily reduce Ce^{IV} to Ce^{III} state and therefore offer an advantage when precipitation of thorium is required to be carried out in presence of quadrivalent cerium.

References

[1] The B. D. H. Book of Organic Reagents. The British Drug Houses Ltd. London. p. 119. — [2] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 159 (1956). — [3] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta **13**, 23 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 237 (1956). — [4] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 773, 929 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 158 (1956). — [5] Eswaranarayana, N., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Sci. ind. Res. **13B**, 657 (1954). — [6] Kolb, A., u. H. Ahrle: Z. angew. Chem. **18**, 92 (1905). — [7] Metzger, F. J.: J. Amer. chem. Soc. **24**, 901 (1902). — [8] Moeller, T., G. K. Schweitzer and D. D. Starr: Chem. Reviews **42**, 63 (1948). — [9] Murty, D. S. N., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 459 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 147 (1951/52). — [10] Osborn, G. H.: Analyst **73**, 381 (1948). — [11] Pandaya, K. C., and T. S. Sodhi: Proc. Indian Acad. Sci. **7A**, 381 (1938). — [12] Pandaya, K. C., T. S. Sodhi and D. S. Mittal: Proc. Indian Acad. Sci. **9A**, 511 (1939). — [13] Pandaya, K. C., and T. A. Vahidy: Proc. Indian Acad. Sci. **4A**, 140, 144 (1936). — [14] Rao, B. R. Lakshmana, and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 457, 569 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 146 (1951/52). — [15] Rice, A. C., H. C. Fogg and C. James: J. Amer. chem. Soc. **48**, 895 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **73**, 431 (1928). — [16] Robinson, R., and J. Shinoda: J. chem. Soc. (London) **127**, 1977 (1925). — [17] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of Manhattan Project. p. 187. New York: McGraw Hill Book Co. Inc. 1950. — [18] Seshadri, T. R., and P. S. Rao: Proc. Indian Acad. Sci. **3A**, 293 (1936). — [19] Suryanarayana, T. V. S., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **28**, 511 (1951). — [20] Venkataramaniah, M., M. Lakshmana Rao and Bh. S. V. Raghava Rao: Analyst **77**, 103 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 463 (1952/53). — [21] Venkataramaniah, M., T. K. Satyanarayana Murthy and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 81 (1950).

M. R. Verma, Senior Scientific Officer, Division of Analytical Chemistry, National Physical Laboratory of India, Hillside Road, New Delhi 12

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Benutzung eines Remissionszusatzgerätes zur Aufnahme von Excitationsspektren. C. A. Lermond und L. B. Rogers[1] benutzen ein Beckman-Spektralphotometer mit Remissionszusatzgerät, um das Excitationsspektrum — d. h. Intensität der Fluorescenzstrahlung als Funktion der anregenden Wellenlänge — von Dichlorfluorescein aufzunehmen. Da die zur Anregung häufig benutzten

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 387—392 (1955). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

Quecksilberlinien 365 mμ und 436 mμ eine verhältnismäßig nur geringe Fluorescenzausbeute haben, besteht nach Kenntnis des Excitationsspektrums einer Substanz die Möglichkeit, die Empfindlichkeit fluorimetrischer Bestimmungen zu erhöhen, indem zur Anregung die Wellenlänge mit maximaler Ausbeute benutzt wird. Dadurch, daß die Küvette vor einem dunklen Hintergrund aus schwarzem Glas oder Stoff aufgestellt wird, kann bei der verwendeten Anordnung, bei der der Empfänger auf derselben Seite der Probe steht, von der her auch das anregende Licht auftrifft, das Sekundärfilter gespart werden. In der Arbeit, die nur als Auszug veröffentlicht wurde, sind dann in Diagrammen Absorptionseinflüsse sowie Einflüsse fremder Substanzen auf die Fluorescenz dargestellt. Außerdem wird eine fluorimetrisch gewonnene Eichkurve von Dichlorfluorescein in 0,1 molarer Natriumcarbonatlösung für den Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-2} % angegeben.

F. Rosendahl

Radiometrische Analyse. *Als Beispiel für die radiometrische Analyse von Verbindungen, die radioaktiven Schwefel enthalten,* beschreiben H. Götte und G. Theis[1] *die qualitative Analyse von ^{35}S-Thioharnstoff.* Die Verff. bedienen sich dabei der von G. v. Hevesy und F. A. Paneth[2] erstmals angegebenen Methode, die darauf beruht, daß im Falle einer radioaktiv markierten Substanz Proportionalität zwischen der gemessenen Aktivität und der vorhandenen Substanzmenge besteht, vorausgesetzt, daß die Substanz einheitliche spezifische Aktivität besitzt. Die gemessenen Zählrohraktivitäten hängen jedoch bei weichen β-Strahlern wie ^{35}S stark von der Schichtdicke der Meßpräparate ab; es ist daher erforderlich, an Hand einer Eichkurve die Selbstabsorptionskorrektur zu bestimmen. Das Verfahren wird dazu benutzt, mit Hilfe von ^{35}S-markiertem *Thioharnstoff* die Eindringtiefe dieser Substanz in damit behandelte Apfelsinen zu messen. Die Probe wird mit rauchender Salpetersäure verascht, das erhaltene Sulfat wird als Bariumsulfat auf seine Aktivität untersucht. Die Verff. vergleichen die nach der Methode v. Hevesy-Paneth erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, die mittels radiometrischer Verdünnungsanalyse erhalten wurden und finden gute Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren. Das qualitative Verhalten des markierten Thioharnstoffs wird an Hand von Autoradiographie kalottenförmiger Schalenabschnitte der behandelten Apfelsinen verfolgt, die Identität des Thioharnstoffs wird mittels Papierchromatogramm bewiesen. Bezüglich der im einzelnen benutzten ausführlichen Arbeitsvorschriften muß auf das Original verwiesen werden.

In einer Diskussion der bei radiometrischen Analysen auftretenden Fehler gibt O. Riedel[3] Formeln an, die es gestatten, die Fehler radiometrischer Meßgrößen und von Funktionen solcher Meßgrößen zu berechnen. Die allgemeinen Betrachtungen werden an verschiedenen Beispielen speziell der Arbeit von H. Götte und G. Theis[4] belegt.

F. Weigel

Präzisionsmessungen mit der Glaselektrode. An Präzisionsmessungen haben A. K. Covington und J. E. Prue[5] kürzlich bewiesen, daß auch an Glaselektroden Kettenspannungen erhalten werden, aus denen sich Aktivitätskoeffizienten berechnen lassen, die mit den genauesten bisher bekannten Bestimmungen vorzüglich übereinstimmen.

---

[1] Angew. Chem. **67**, 637—642 (1955). Max-Planck-Inst. f. Chem. Mainz.
[2] Z. anorg. allg. Chem. **82**, 323 (1913).
[3] Angew. Chem. **67** 643—648 (1955). Max-Planck-Inst. f. Chem. Mainz.
[4] Angew. Chem. **67**, 637 (1955); vgl. das vorstehende Referat.
[5] J. chem. Soc. (London) **1955**, 3696—3700. Univ. Reading (England).

Nach einer weiteren Mitteilung[1] ist dieser Befund nicht nur an der Kette *ohne* Überführung (Glaselektrode/HCl/AgCl/Ag), sondern auch bei Messungen an Ketten *mit* Überführung [Glaselektrode/HCl(m_1)/HCl(m_2)/Glaselektrode] beobachtet worden. K. Cruse

Über elektrometrische Titrationen zwischen zwei polarisierten Elektroden zweiter Art hat S. Samson[2] ausführlich berichtet. Aus den für Polarisationskurven gültigen theoretischen Zusammenhängen wird anschaulich abgeleitet, welche wichtigsten Bedingungen einzuhalten sind, wenn *Silber* bzw. *Halogenide* titriert werden sollen. Insbesondere wird hervorgehoben, welch entscheidende Bedeutung der einwandfreien Herstellung von Ag/AgCl-Elektroden zukommt. Empfohlen wird die nach G. J. Janz und N. Taniguchi[3] versilberte Platindrahtelektrode, die anschließend in Anlehnung an F. Fianda und K. Nagel[4] chloriert wird, indem sie in 2%iger KCl-Lösung (0,1% KNO_3) mit 2,0 Milliamp./cm² zehnmal wechselweise 10 sec anodisch und 5 sec kathodisch polarisiert und anschließend noch 10 min mit 2,25 Milliamp./cm² nachchloriert wird. Als Titrierzelle dient die in Abb. 1 wiedergegebene Anordnung, in der der Titrierbecher durch einen Synchronmotor gedreht wird und entweder das feststehende Stickstoffeinleitungsrohr oder ein zusätzlicher feststehender „Rührer" das Mitlaufen der Lösung verhindert und gleichzeitig rührt. Die Elektroden werden in ihrer Lage zueinander in Polyäthylen verschweißt. Als Großflächenelektroden dienen solche, die aus einem Büschel von je drei Drähten bestehen. — An aufgenommenen Polarisationskurven und deren Vergleich mit der Theorie wird deutlich erkennbar, wie sehr die amperometrische Titration zwischen Elektroden 2. Art gegenüber der potentiometrischen vorzuziehen ist, vor allem wenn sehr verdünnte Lösungen titriert werden (bis zu 10^{-3} n Ag-Lösungen) und wenn sie nur schnell ausgeführt werden. Die Empfindlichkeit ist an Silberchloridelektroden größer als an Silberelektroden. K. Cruse

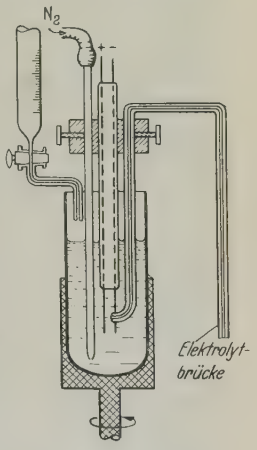


Abb. 1. Titrierzelle nach Samson

Automatische, differentielle potentiometrische Titrationen. H. V. Malmstadt und E. R. Fett[5] haben potentiometrische p_H-Messungen mit einem von ihnen bereits früher beschriebenen elektronischen Titrator[6] ausgeführt, bei dem die 2. Ableitung der Titrationskurve registriert und gleichmäßig zur automatischen Sperrung des Zuflusses der Maßlösung ausgenutzt wird. Das Verfahren wird an Hand der Titration von Essigsäure mit Natronlauge vor allem zu einer systematischen Untersuchung der Eignung verschiedenster Indicatorelektroden bezüglich ihrer Einstellgeschwindigkeit herangezogen, da der Titrierfehler als eindeutiges Maß hierfür gelten kann. Von den untersuchten Kombinationen aus Platin-Platin/Rhodium(10%)-Elektroden, Glaselektroden und Antimonelektroden, die gegen Kalomel- oder Graphit-Elektroden

[1] Covington, A. K., and J. E. Prue: J. chem. Soc. (London) **1955**, 3701—3704.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 473—486 (1955). Agric. Exp. Stat. und Inst. Soil Res., Groningen (Holland).
[3] Chem. Reviews **53**, 397 (1953); vgl. diese Z. **147**, 32 (1955).
[4] Z. Elektrochem. **55**, 606 (1951).
[5] Analyt. Chemistry **27**, 1757—1764 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).
[6] Analyt. Chemistry **26**, 1348 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955).

geschaltet werden, erweist sich die Pt/Rh-Elektrode als die beste, da sie selbst bei Titriergeschwindigkeiten von 6 ml 0,1 n Lösung je Minute noch geringere Fehler anzeigt als die Glaselektrode bei 2 ml/min, bei einem Fehler von 0,5%. Antimonelektroden sprechen besonders träge an. Bei Titration starker Säuren und bei Titriergeschwindigkeiten bis zu 5 ml/min hat sich auch die Chinhydronelektrode vorzüglich bewährt. — Die Verwendung der 2. Ableitung der Titrationskurve als Endpunktsanzeige bietet als besonderen Vorteil, daß eine strenge Reproduktion bestimmter Umschlagspotentiale nicht erforderlich ist. Dies wird bestätigt an einer Reihe acidimetrischer Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen. Der dann hohen inneren Widerstände wegen wird z. B. in Benzol-Methanol (6 : 1) mit Lithiumchloridzusatz gearbeitet. Auch hier bewährt sich die Pt/Rh-Elektrode besonders gut, auch bei Redox-, Fällungs- und Komplex-Titrationen. K. Cruse

Über eine neue Methode der amperometrischen Analyse berichten K. Schwabe und H. Sieber[1]. Die Methode ist darauf aufgebaut, daß zu Beginn einer amperometrischen Messung ein von der Konzentration des Depolarisators abhängiger Stromfluß meßbar ist, der als Maß für dessen Menge dienen kann, wenn dafür gesorgt ist, daß Elektrodenoberfläche, Diffusionsbedingungen und Dicke der Diffusionsschicht, also die zusätzlichen im Fickschen Gesetz enthaltenen Größen, konstant gehalten werden. Wohl muß beachtet werden, daß dieser Zusammenhang allein für die *Anfangs*stromstärke, d. h. nur für den ersten Stromstoß gilt. Werden also unter konstanten Bedingungen erste Stromstöße auch an bekannten Lösungen gemessen, so wird eine sehr einfache Methode der Analyse gewonnen. — Zur Messung wird die Meßzelle der Abb. 1 (5×8 cm) mit 15 ml Quecksilber beschickt und temperiert, dann mit 30 ml Leitsalzlösung (150 g Kaliumacetat in 150 g Wasser gelöst, mit 96%igem Alkohol auf das Doppelte verdünnt) gefüllt und bei einer Rührgeschwindigkeit von genau 5 U/min mit Wasserstoff stets gleicher Strömungsgeschwindigkeit (über einen Vorsättiger mit Alkohol) von Sauerstoff befreit (30 min). Dann erst wird Spannung angelegt, die nach 10 min nachgeregelt wird, bevor der Diffusionsstrom abgelesen wird, der sich eingestellt hat. Von der in gleicher Weise gesondert 1 Std mit Wasserstoff vorbehandelten Probelösung (in 0,5%igem Alkohol) werden dann 2 ml unter konstanten Bedingungen zugegeben. Der Stromfluß steigt sofort an, sein Höchstwert wird festgestellt. Die Differenz zwischen Difffusions- und Höchststrom wird zur Auswertung an Eichdiagrammen verwendet. Als Beispiele werden angeführt und beschrieben: Die Bestimmung von *β-Hexachlorcyclohexan* neben seinen Isomeren, von *Benzotrichlorid* neben Benzal- und Benzylchlorid, von *Sauerstoff* in wäßriger Lösung und von *carcinomatösen Seren*. K. Cruse

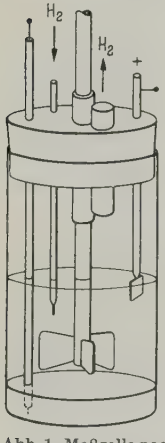


Abb. 1. Meßzelle nach Schwabe und Sieber

Vergleichende Versuche über die Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige bei potentiometrischen und amperometrischen Messungen am Beispiel Brom-Bromid haben W. C. Purdy, E. A. Burns und L. B. Rogers[2] vorgelegt. Ausgehend von der Überlegung, daß in keinem Fall wirklich stromlos gemessen wird, werden sehr verdünnte Lösungen (10^{-5}—10^{-8} m) untersucht und beide Methoden in Grundlösungen verglichen, die 0,1 m an Schwefelsäure und 0,2 m an Natriumbromid sind.

[1] Z. anorg. allg. Chem. **279**, 157—164 (1955); Tech. Hochsch. Dresden.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1988—1994 (1955). Inst. Techn., Cambridge, Mass.

Brom wird elektrolytisch in der Lösung an Platin (0,2 cm^2) entwickelt mit einer mittels Agar-Elektrolytbrücke verbundenen Kathode in 0,1 m Schwefelsäure. Als Indicator dient eine 0,2 mm^2 große Platinkathode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Generatoranode und Indicatorkathode werden in 0,1 m Schwefelsäure 5 min mit 3 Milliamp. vorpolarisiert und sorgfältig gewaschen. Brom wird dann in 100 ml Grundlösung entwickelt (100 μ-Amp.—2 Milliamp.), die dauernd kräftig gerührt wird. Ausführlich werden der Einfluß der elektrolytischen Vorbehandlung der Elektroden, der Einfluß der Elektrodengröße, der Rührgeschwindigkeit, der Zusammensetzung der Elektrolytlösung, des Elektrodenmaterials und kurz auch der Stellung der Generatorkathode untersucht, und an übersichtlichen graphischen Darstellungen erörtert. Auf die Abhängigkeit des Meßwertes vom Zeitpunkt des Ablesens, d. h. von der Geschwindigkeit der Einstellung der Gleichgewichtspotentiale wird eingegangen. Die Empfindlichkeit beider Verfahren erweist sich als vergleichbar, sie fällt mit wachsender Elektrodenoberfläche. An Arsenbestimmungen (7—77 μg As) werden die Ergebnisse auch praktisch bestätigt. K. Cruse

Dead stop-Titrationsmethode. C. A. McCauley und W. J. Gresham[1] haben einen *Dead stop-Endpunktsindicator* beschrieben, der sehr einfach in der Konstruktion ist und, auf einer Schaltung von R. Kieselbach[2] aufgebaut, den Endpunkt an einem magischen Auge abzulesen gestattet. Konstruktion des Gerätes und seine Bedienung werden genau angegeben. Das Gerät kann zu Titrationen in verschiedenen Lösungsmitteln ohne weiteres angepaßt werden. K. Cruse

Coulometrische Titrationen. *In einem zusammenfassenden Überblick über coulometrische Titrationen* hat D. D. deFord[3] das Prinzip des Verfahrens, die Coulometrie bei konstantem Strom und bei konstanter Spannung, die Vorteile der Methode und einige besonders interessante Anwendungen referiert. So weit es sich um die Coulometrie an Primärelektroden handelt, wird insbesondere die Dickenbestimmung hervorgehoben, mit der heute extrem dünne Oxydschichten auf Metallen erfaßt werden[4]. Titrationen mit Sekundärelektrodenprozessen, d. h. mit elektrolytischer Erzeugung des Titriermittels in der Probelösung wird als das Verfahren mit den größten Vorteilen hingestellt. Titrationen mit außerhalb der Probelösung erzeugtem Reagens sind weniger genau. Auf die Möglichkeiten potentiometrischer, amperometrischer und photometrischer Endpunktsanzeige ist hingewiesen. In gedrängter Form werden größte Vorteile und einige Anwendungen erörtert (53 Literaturzitate).

G. E. Gerhardt, H. C. Lawrence und J. S. Parsons[5] haben für *coulometrische Präzisionstitrationen* das Gerät von C. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman[6] für Stromstärken bis zu 450 Milliamp. erweitert und eine Genauigkeit innerhalb 0,1% vor allem dadurch sichergestellt, daß die Zeitmessung verbessert wurde. Es wird eine elektrische 60 Sekunden-Uhr mit 0,01 sec-Teilung verwendet, die durch einen Frequenzstandard (elektrische Stimmgabel mit 60 Hz und nur 5 ppm Abweichung, betrieben mit 40 V) gesteuert wird. Das Gerät ist dadurch auch von Netzschwankungen unabhängig, durch die sonst 0,5—1% Fehler eingebracht werden können. Die Genauigkeit des Geräts wird an Kontrollmessungen der Zeit (die

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1847—1848 (1955). Chemical Co., Monsanto, Ill. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **21**, 1578 (1949).
[3] Rec. chem. Progr. **16**, 165—174 (1955). Northwest Univ., Evanston, Ill. (USA).
[4] F. Tödt: C.R. Réunion comité intern. Thermodyn. et Cinet. electrochim. **1950**, 232.
[5] Analyt. Chemistry **27**, 1752—1754 (1955). American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA).
[6] Analyt. Chemistry **24**, 1044 (1952); vgl. diese Z. **138**, 372 (1953).

Minutenzahl wird mit einer gewöhnlichen elektrischen Uhr gezählt) bis zu 60 min, ferner an etwa 80 Silberelektrolysen über den gesamten Strombereich und an Eichtitrationen von Kaliumdichromat mit elektrolytisch erzeugten Fe^{II}-Ionen belegt. Die Zahl der Ein- und Abschaltungen während einer Analyse (bis zu 100 Schaltungen) ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

J. S. Parsons, W. Seaman und R. M. Amick[1] haben bei coulometrischen Messungen die *Strommenge mit einem Meßmotor für 24 V bestimmt*, dessen Umdrehungen an einem Zählwerk registriert werden. Der Spannungsabfall an einem in den Elektrolysestromkreis geschalteten temperierten Widerstand dient dabei als Spannungsquelle für den Motor, dessen Umdrehungszahl dieser Spannung proportional ist. In Eichmessungen mit konstantem Strom wird eine Reproduzierbarkeit auf 0,1% für Stromstärken zwischen 100 und 300 Milliamp. erhalten. Der mittlere Fehler liegt bei $\pm$ 0,13% und ist vor allem durch den Meßmotor bedingt, der bei Spannungen unter 5 V unzuverlässiger wird. Der als Spannungsquelle verwendete Widerstand ist daher möglichst hoch zu bemessen, was bei 100—200 V Spannung des Elektrolysestroms auch gut möglich ist. Dann sind auch Elektrolysen mit nur 12—13 Milliamp. auf $\pm$ 0,18% genau durchführbar. Für langdauernde Elektrolysen kann auch ungeregelter und nur mit einfachen Mitteln gleichgerichteter Strom (Selengleichrichter, Spule und Kondensator) verwendet werden. — Die Zuverlässigkeit des Integrators wird an Titrationen von Kaliumdichromat mit elektrolytisch erzeugten Fe^{II}-Ionen, an automatischen Chloridtitrationen mit elektrolytisch erzeugten Ag-Ionen und an automatischen acidimetrischen Titrationen belegt. $\pm$ 0,05%, 0,3% und 0,14% sind die Standardfehler.

Für die Verwendung in der Coulometrie ist nach E. Schwarz-Bergkampf und R. Reichert[2] ein *Mikrocoulometer* geeignet, das, einer Apparatur von R. Jeller[3] zur Bestimmung kleiner CO_2-Mengen nachgebaut, ein sehr genaues, temperiertes Knallgascoulometer darstellt. Mit ihm wird nach dem Prinzip der Druckmessung bei konstantem Volumen die Menge des an Platinelektroden in 0,2 m Kaliumsulfatlösung entwickelten Knallgases unabhängig von äußeren Druck- und Temperaturschwankungen gemessen, und zwar auf 2 bzw. 0,2% genau, je nachdem ob das Gefäß 150 ml faßt und 3 oder 35 Coulomb durchgeschickt werden, oder ob 1 oder 14 Coulomb durch das nur 50 ml große Gefäß fließen. Das Meßgefäß kann also ohne weiteres der zu messenden Strommenge angepaßt werden.

Zur coulometrischen Titration mit elektrolytisch erzeugtem Uran (IV) verwenden W. D. Shults II, P. F. Thomason und M. T. Kelley[4] folgendes *Verfahren:* Zunächst werden in dem von N. H. Furman, W. D. Cooke und C. N. Reilley[5] beschriebenen Titriergefäß 1 ml der Probe (z. B. 0,1 n Cer(IV)-sulfat- oder 0,1 n Kaliumdichromatlösung) mit 3 ml 0,2 n Uranylsulfatlösung eingefüllt, letztere mit einem Gehalt von 0,5 n Schwefelsäure. Es wird bei konstantem Strom mit höchstens etwa 10 Milliamp. unter starkem Rühren elektrolysiert mit einer 1×2 cm Platinfolie als Kathode, die mittels Elektrolytbrücke (3% Ammoniumsulfat + 4% Agar) gegen eine Platinnetzanode (Zylinder 1 cm hoch und 1 cm Durchmesser) in 3%iger Ammoniumsulfat-Schwefelsäurelösung geschaltet ist. Als Indicatorsystem dient eine Platinnetzelektrode (gegen eine Kalomelelektrode), durch welche die

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1754—1756 (1955). American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1031—1036. Montanistische Hochsch. Leoben.

[3] Z. angew. Chem. **9**, 692 (1896).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1750—1751 (1955). National Lab., Oake Ridge, Tenn.

[5] Analyt. Chemistry **23**, 945 (1951); vgl. diese Z. **136**, 128 (1952).

Elektrolyse bei Erreichen eines Potentialunterschieds von 0,88 V für Cerbestimmungen und von 0,18 V für Chromattitrationen automatisch abgeschaltet wird. Bis zur Einstellung dieses Nullwertes wird die Stromstärke so reguliert, daß eine im Anschluß daran ausgeführte Analyse in etwa 200 sec beendet sein muß. Testanalysen mit 17—260 μg Cr und 0,14—2,3 mg Ce in 5—7 ml Gesamtvolumen ergaben einen mittleren Fehler von 0,2—1,5%. Die maximale Abweichung vom mittleren Fehler liegt bei $\pm$ 0,5%. — Die Reduktion von Eisen verläuft auch bei 60° C noch zu träge. Jenseits des Äquivalenzpunktes wird auch eine Reduktion zu U^{III} beobachtet. — Die Beschreibung des Gerätes wird einer späteren Publikation vorbehalten.

K. Cruse

Säulenchromatographie. F. Baumann und W. J. Blaedel[1] verfolgen die Elution chromatographischer Säulen mit außen angelegten Elektroden mittels eines 4 MHz-Oscillators. Voraussetzung ist hierbei, daß die Elution mit einer Änderung der Leitfähigkeit in der Meßzone verbunden ist, so daß z. B. die chromatographische Trennung von Carbonsäuren nach C. J. Marvel und R. D. Rands[2] mit Kieselsäure als stationärer und Chloroform-Butylalkohol als mobiler Phase nach dieser Hochfrequenzmethode beobachtet werden kann. Verwendet wird der Oscillator nach J. L. Hall[3] mit wenigen Änderungen. Die Elektrodenbeläge sind Viertelkreissegmente, die in Lucite als Halter an die Säule angepreßt werden und einander gegenüber liegen. Ihre Flächen sind der Breite der Zonen (1,5—2 cm breit) möglichst angepaßt. Für Serienmessungen werden Elektrodenbeläge auf die Säule aufgebrannt (Silber), da bei fehlendem Luftspalt höhere Empfindlichkeiten erzielt werden. Die Meßanzeige (Volt) wird laufend registriert und liefert die bekannten Elutionsspitzen in nur wenig veränderter Form. Eine quantitative Auswertung der Diagramme (Volt — Zeit bzw. Volt — Milliliter Eluat) ist nicht möglich, da die Meßanzeige der Konzentration nicht direkt proportional ist. K. Cruse

W. C. Kenyon, J. E. McCarley, E. G. Boucher, A. E. Robinson und A. K. Wiebe[4] berichten über eine *automatische spektralphotometrische Prüfung von Eluaten* aus chromatographischen Säulen. Das Gerät besteht aus einem registrierenden Spektralphotometer (Modell Cary 11-M), einer chromatographischen Säule, einer Absorptionsmeßzelle, einem Fraktionssammler und zwei Vorratsflaschen für die Elutionsmittel. Für das Eluieren wird das sogenannte Gradientelutionsverfahren angewandt, bei dem die Polarität des Elutionsmittels stetig während der Elution ansteigt. Um dieses zu erreichen, sind die beiden Vorratsflaschen miteinander am Boden verbunden. Die der Säule am nächsten stehende Flasche *B* hat einen größeren Querschnitt als die Flasche *A* und steht zudem noch auf einem Magnetrührer. In Flasche *B* wird das Lösungsmittel mit geringerer Polarität eingefüllt (z. B. Isooctan), während Flasche *A* mit einem größerer Polarität (z. B. Äther-Isooctangemisch im Verhältnis 1 : 1) beschickt wird. Nur wenn Flüssigkeit von *B* auf die Säule läuft, kann Elutionsmittel von *A* nach *B* gelangen, wodurch dort die Polarität stetig ansteigt (Eichkurve). — Wenn die Absorptionsmeßzelle gefüllt ist, wird über eine Röhre *V 1* die Verbindung mit der Säule unterbrochen und das Spektralphotometer eingeschaltet; dieses mißt bei etwa vorgegebenen Wellenlängen zwischen 400 und 200 mμ. Sind die Messungen beendet, so öffnet eine Röhre *V 2* den Abfluß der Meßzelle, sorgt für den Rücklauf des Spektralphotometers auf die Ausgangsstellung, für das Schließen des Auslaufes und Öffnen

[1] Analyt. Chemistry **28**, 2—4 (1956). Univ. Madison, Wis. (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 2642 (1950); vgl. diese Z. **146**, 45 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1244 (1952); vgl. diese Z. **140**, 285 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1888—1895 (1955). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA).

des Zulaufes zur Meßzelle. Dieser Meßcyclus wiederholt sich und erlaubt einen 16stündigen Nachtbetrieb ohne Kontrolle. Zu erwähnen bleibt, daß das System nach konstanten Volumenfraktionen gesteuert wird und dadurch unabhängig von Schwankungen in der Fließgeschwindigkeit ist. Die einzelnen Kontrolleinheiten werden an Hand von Schaltskizzen genau beschrieben. Als Beweis für die Leistungsfähigkeit des Gerätes ist die *Auftrennung einer 8-Komponentenmischung (Benzol, Styrol, Anisol, Benzaldehyd, Acetophenon, Phenol, Benzoesäure und Benzylalkohol)* wiedergegeben. Bis auf Styrol/Anisol werden alle Komponenten quantitativ voneinander getrennt. Die einzelnen Gehalte stimmen innerhalb von $\pm 3\%$ mit den vorgegebenen überein. — Verff. diskutieren weitere Möglichkeiten von Substanztrennungen und berichten über erfolgreiche quantitative Trennungen von 20 Komponenten aus einer Mischung. Es wird darauf hingewiesen, daß dieses Verfahren mit einem Perkin-Elmer Modell 112 im nahen Ultrarot angewendet werden kann, wenn auch dabei die Versuchsbedingungen bezüglich der Absorption nicht so günstig wie im UV liegen. H. Specker

Papierchromatographie. *Ein Ninhydrinreagens für Papierchromatogramme,* das einen stabilen Farbstoff bildet, der sich auch quantitativ auswerten läßt, gibt J. Barrollier[1] an. Die Stabilität des Farbstoffes wird dadurch erreicht, daß dem Reagens die zur Bildung beständiger Metallkomplexverbindungen nötige Salzmenge zugesetzt wird (75 mg $CdCl_2$ + 6 ml Wasser + 0,3 ml Eisessig + 100 ml Aceton + 2 g Ninhydrin in angegebener Reihenfolge ansetzen). Die Chromatogramme mit bis zu $2 \cdot 10^{-7}$ m Aminosäure/cm^2 Papier werden durch das Reagens gezogen und bei Zimmertemperatur 24 Std getrocknet. Der Farbstoff läßt sich mit Methanol extrahieren oder kann auf dem transparent gemachten Papier direkt nach J. Barrollier[2] ausgewertet werden. E. Müller, Würzburg

Zur Elution farbiger Flecken von Papierchromatogrammen beschreibt H. Streuli[3] ein Verfahren, das wenig Eluans benötigt und für beliebig kleine Streifen verwendet werden kann. Der rechteckig ausgeschnittene Fleck wird in ein kleines 2—4 cm hoch mit Glasperlen gefülltes Becherglas gestellt. Man gibt nun von einem Lösungsmittel, in dem der Fleck den R_f-Wert 1 besitzt, so viel hinein, daß die oberste Perlenschicht nicht mehr bedeckt ist. Sobald das Lösungsmittel die Substanz an die obere Papierkante getrieben hat, nimmt man heraus, trocknet, klemmt die abgeschnittene Kante mit Hilfe eines Glaswattebäuschchens in das untere Ende eines Trichters und eluiert tropfenweise in ein graduiertes Reagensglas. Hildegard Pluskal

G. G. Blake[4] hat seinen bereits referierten[5] *Zonendetektor* für papierchromatographische und elektrophoretische Untersuchungen erneut und mit nur unwesentlichen Änderungen beschrieben und die Verwendung eines Transistors zur Verstärkung in seiner R-Rf-Methode (Methode mit gleichgerichteter Radiofrequenz) besonders hervorgehoben. K. Cruse

Trennung der Elemente der Gruppe IIa des periodischen Systems durch Papierchromatographie. Die Trennung von Be, Mg, Ca, Sr und Ba gelingt nach R. J. Magee und J. B. Headridge[6] mit einem Gemisch aus Methanol, n-Butanol, sym.

---

[1] Naturwissenschaften **42**, 416 (1955). Schering A. G., Berlin-West.
[2] Naturwissenschaften **42**, 126 (1955).
[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 340 (1955). Zürich.
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 562—565 (1955). Univ. Sidney (Australien).
[5] Blake, G. G.: Chem. and Ind. **1955**, 701; vgl. diese Z. **149**, 122 (1956).
[6] Analyst **80**, 785—788 (1955). Univ. Edinburgh.

Collidin und 6 n Essigsäure (40 : 20 : 20 : 20 Vol-%) als Lösungsmittel. Strontium und Barium werden dann mit Natriumrhodizonat, Beryllium, Magnesium und Calcium mit Oxin nachgewiesen und bestimmt. Die Methode eignet sich für Mengen von 0,1—10 Mikromol. 10 Mikromole eines anderen Metalls stören die Bestimmung von 0,1 Mikromol dieser Gruppe nicht. Nur von Ca müssen bei Anwesenheit dieser Menge Mg mindestens 0,25 Mikromol vorliegen. Die R_f-Werte betragen für Ba 0,05—0,14; Sr 0,17—0,27; Ca 0,44—0,51; Mg 0,55—0,64; Be 0,78—0,93. — *Ausführung.* Man gibt das Lösungsmittel mindestens 1 Std vor Beginn der Analyse in den Trog, bringt auf Whatman-Papier 3 MM 0,01 ml der Probelösung, läßt eintrocknen, hängt dann den Papierstreifen in die Lösung, läßt im absteigenden Verfahren die Lösungsmittelfront etwa 45—50 cm weiter wandern, was etwa 16—18 Std dauert und trocknet das Papier erst an der Luft und zum Schluß auf der Heizplatte. Zu 5 ml einer 5%igen Lösung von Oxin in einer Mischung aus Methanol-Chloroform-Wasser (85 : 10 : 5), setzt man 0,1 ml einer 0,1 n carbonatfreien Natronlauge, besprüht das Papier und bringt es nach dem Trocknen unter die UV-Lampe. Die Fluorescenz ist bei Ca grün, bei Mg und Be gelb. Den oberen Teil des Papiers besprüht man mit einer gesättigten Lösung von Natriumrhodizonat. Durch Aufnahme derselben Chromatogramme mit Lösungen bekannten Gehaltes erhält man Eichwerte. G. Denk

Gaschromatographie. *In einer Übersicht zur Gaschromatographie* an stationärer flüssiger Phase in Trägersäulen haben A. T. James und A. J. P. Martin[1] über die Entwicklung der Methode und ihre Leistungsfähigkeit berichtet. Von den eigenen Arbeiten werden hervorgehoben die Trennung aliphatischer Carbonsäuren von C_1 bis C_{11} mit Stearinsäure-Silicon als stationärer Phase und die Proportionalität zwischen Kettenlänge und Retentionsvolumen als Mittel zur Identifizierung unbekannter Säuren, ferner die Trennung flüchtiger Amine von Ammoniak bis hinauf zum Di-n-butylamin an Glycerin und der Einfluß der Qualität der stationären Phasen auf das Retentionsvolumen bzw. auf die Reihenfolge des Austretens der Amine aus der Säule, und schließlich die Trennung aromatischer Amine. Sämtliche Trennungen werden titrimetrisch bzw. photometrisch an der Farbänderung zugesetzter Indicatoren, teils auch automatisch verfolgt. Bei aromatischen Aminen wird mit Perchlorsäure-Eisessig titriert. Diesen Trennungen werden als weitere Gruppe solche gegenübergestellt, die durch Beobachten der Wärmeleitfähigkeit der austretenden Phasen verfolgt werden können. Trennungen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Isomeren, von Aromaten und deren Isomeren (an Diphenylbenzyl), von Chloralkoholen, aliphatischen Estern und Ketonen werden als Beispiele angeführt. Vor allem die kurze Dauer der Trennungen selbst bei 5 und mehr Komponenten ist hervorgehoben. Die Wechselwirkung mit der stationären Phase, also auch das Retentionsvolumen, wächst für Verbindungen des Typs $C_5H_{11}X$ in der Reihe $X = H < Cl < Br < J < NH_2 < NO_3 < OH < COCH_3 < CN$ bei Diphenylbenzyl als stationärer Phase. An Paraffinen wird die Reihenfolge $H < OCH_3 < Br, Cl < J < NO_3 < COCH_3 < NH_2 < CN < OH$ gefunden. Auf die Möglichkeit der genauen Identifizierung durch Vergleich der Retentionsvolumina an verschiedenen stationären Phasen wird hingewiesen.

Über eine interessante *Anwendung der Gaschromatographie auf reaktionskinetische Messungen* berichtet J. H. Knox[2]. Die Zuverlässigkeit der chromatographischen Trennungen bei kleinsten Mengen wird dazu ausgenutzt, die Chlorierungsgeschwindigkeit von Methan, von Methan-Äthangemischen und von Propan zu

[1] Chim. analytique **37**, 321—326 (1955). Nat. Inst. Medical Res., London.
[2] Chem. and Ind. **1955**, 1631—1632. Univ. Edinburgh (Großbrit.).

bestimmen, wobei ein Reaktionsraum von nur 50 ml verwendet wird und als Ausgangsgemisch beispielsweise 10 mm Propan mit 1 mm Chlor bei 600 mm (Stickstoffzusatz!) reagieren. — Es wird an Celite-Siliconöl-Säulen von 150 cm Länge bei 55 bzw. 110° C mit Stickstoff als Trägergas gearbeitet. 10^{-6} Mole der Chloride werden noch auf 2% genau erfaßt. Relativgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien werden angegeben.

Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie von Kohlenwasserstoffen. Die Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der verteilungschromatographischen Trennung geringer Mengen komplizierter Gemische von Kohlenwasserstoffdämpfen mit 5—8 C-Atomen an Celite-Säulen mit Dioctylphthalat oder Octoil-S als flüssiger Phase wird von D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck und F. H. Burow[1] hervorgehoben und an umfangreichem Material belegt. In der Regel wird an etwa 300—425 cm langen Säulen von 4,5 mm Durchmesser bei 65° C mit Wasserstoff (29 ml/min) oder Helium als Trägergas chromatographiert. In schwierigen Fällen wird die Strömungsgeschwindigkeit verringert oder auch die Temperatur auf 85° C erhöht. Im übrigen wird die Methode von A. T. James und A. J. P. Martin[2] verwendet. — Aromatische Kohlenwasserstoffe sind infolge der größeren Löslichkeit in der flüssigen Phase durch größte Retentionszeiten gekennzeichnet, so daß die übliche Parallele zwischen Siedepunkt und Retentionszeit in dieser Verteilungschromatographie deutlich durchbrochen wird. Es wird nicht allein über schwierige Trennungen, wie z. B. von 2-Methyl-2-buten und trans-2-Penten, sondern auch über die Trennung von Vielkomponentensystemen mit bis zu 18 Komponenten berichtet, die alle quantitativ und mit einem mittleren Fehler von nur 0,6% gelingen. Auf die Bedeutung dieser Trennmethode für die Molekularspektroskopie an der Stelle fraktionierter Destillationen wird hingewiesen. K. Cruse

Über analytische Verwertungen der Demaskierung von Cyanoferrat(II) berichten F. Feigl und A. Caldas[3]. Die Demaskierung erfolgt mit Quecksilber(II)-salz. Das freiwerdende Fe^{2+}-Ion wird mit α, α'-Dipyridyl oder mit o-Phenanthrolin nachgewiesen. Die freiwerdenden CN^--Ionen werden als $Hg(CN)_2$ gebunden. *Tüpfelnachweis von Hexacyanoferrat(II).* Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,2 μg $K_4[Fe(CN)_6]$. Man erwärmt auf dem Wasserbad in einem Proberöhrchen 1 Tropfen der sauren, neutralen oder sodaalkalischen Untersuchungslösung mit 1 Tropfen einer 1%igen alkoholischen α, α'-Dipyridyllösung und einigen Milligramm Quecksilber(II)-amidochlorid. Bei sauren Lösungen muß mit dem Erwärmen einige Minuten gewartet werden. An einer Rotfärbung [Eisen(II)-komplex des α, α'-Dipyridyls] erkennt man die Anwesenheit von Hexacyanoferrat(II). Noch 1 mg Hexacyanoferrat(III) stört nicht. — *Tüpfelnachweis von Quecksilber, Silber und Palladium.* Man vereinigt in einem Proberöhrchen je 1 Tropfen 10%ige Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung, 2 n Ammoniak und 1%ige alkoholische α, α'-Dipyridyllösung und fügt einen Tropfen der Untersuchungslösung zu. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht bei Anwesenheit von noch 0,5 μg Quecksilber bzw. 2 μg Silber bzw. 2 μg Palladium eine Rotfärbung. Mit Ammoniak fällbare Metalle müssen vorher abgetrennt werden. Das Verfahren eignet sich besonders zum Quecksilbernachweis in pharmazeutischen Präparaten. — Zum *Nachweis von Silberhaloiden*, z. B. AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgSCN, $Ag_4[Fe(CN)_6]$, $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_3[Co(CN)_6]$, eignet sich die Reaktion

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1510—1513 (1955). Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 526—530 (1955). Minist. da Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

ebenfalls. Man versetzt mit einem Tropfen Ammoniak, Hexacyanoferrat(II)-lösung und α, α'-Dipyridyllösung und erhitzt. K. Brodersen

Über Metallfällungen und Farbreaktionen mit o-, m- und p-Aminophenylarsonsäuren (Arsanilsäuren) und o-, m- und p-Nitrophenylarsonsäuren. Nach einem zusammenfassenden Bericht von R. Pietsch[1] erhält man mit *o-Aminophenylarsonsäure* keine Reaktion bei Alkalien, Sr^{++}, Ba^{++}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Tl^{+}, As^{3+}, As^{5+}, Se^{4+}, Se^{6+}, Te^{4+}, Te^{6+}; Farbreaktionen werden erhalten bei: Ru^{3+} alkalisch rotviolett, Rh^{3+} alkalisch grünbraun, Ir^{4+} alkalisch rötlichlila, Pt^{4+} alkalisch und sauer dunkelrot. Bei folgenden Ionen werden weiße Fällungen erzeugt (die Zahlen geben den p_H-Wert des Fällungsbeginns an): Al^{3+} (4), Y^{3+} (3), La^{3+} (3,5), Ce^{3+} (3,5), Ti^{4+} (1), Zr^{4+} (1), Th^{4+}(1), Mn^{++} (3), U^{6+} (1) (gelblich), Fe^{3+} (1) (braun), Cu^{++} (1) (grün), Cr^{3+} (3) (blaugrün) Ag^{+} (5), Zn^{++} (4), Cd^{++} (3), Hg_2^{++} (1), Hg^{++} (6), In^{3+} (2), Sn^{++} (1), Sn^{4+} (1) und Bi^{3+} (1). Nicht quantitativ gefällt werden die folgenden, Ionen: Be^{++} (4), Mg^{++} (7,5), Ca^{++} (4), Fe^{++}(1), (blaugrün), Co^{++} (4) (violett) (quantitativ nach Kochen), Ni^{++} (5) (grünlich), Pd^{++} (4) (braun), Au^{3+} (1) (braun), Pb^{++} (3) und Sb^{5+} (1). Nur die Niederschläge mit Hg_2^{++} und Ti^{1+} lassen sich schlecht filtrieren, alle anderen sind gut filtrierbar und lösen sich mit Ausnahme von Sn^{++}, Sn^{4+}, Zr^{4+} in verdünnten Säuren und werden von Alkalien in Hydroxyde übergeführt. Sb^{3+} läßt sich wegen Hydrolyse nicht so fällen. — Mit *m-Aminophenylarsonsäure* erhält man im großen ganzen die gleichen Fällungen sowohl in bezug auf die Filtrierbarkeit als auch in bezug auf die Farbe. Lediglich die p_H-Werte des Fällungsbeginns sind etwas andere. Alle Fällungen lösen sich in verdünnten Säuren mit Ausnahme von Fe^{3+}, Hg_2^{++} und Sn^{++} und werden von verdünnten Laugen ebenfalls zersetzt. Sb^{3+} wird auch hier schon vorher als basisches Salz gefällt. — Bei *p-Aminophenylarsonsäure* werden ähnliche Ergebnisse gefunden, auch hier sind nur die p_H-Werte des Fällungsbeginn bei einigen Elementen verschoben.

Die hier beschriebenen Fällungen ermöglichen Trennungen durch verschiedene Einstellung des p_H-Wertes bei der Fällung. Mit Ausnahme von Fe^{3+} und Mg^{++} erfolgt nur in einem relativ engen p_H-Bereich eine Ausfällung. Die Stellung der Aminogruppe bei den 3 isomeren Verbindungen ist in vielen Fällen (Al^{3+}, Y^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Zn^{++} usw.) ohne jeden Einfluß, in anderen Fällen tritt dagegen eine Verschiebung des Fällungsbeginns nach stärker alkalischen Lösungen hin von der o- zur p-Verbindung gehend ein, z. B. bei Mg^{++}, Sn^{++}, Cu^{++}, Sn^{4+} usw., in anderen Fällen z. B. Hg^{++} und Ce^{3+} tritt eine Verschiebung des Fällungsbeginns nach stärker sauren Werten hin ein.

Bei Metallfällungen mit o-, m- und p-Nitrophenylarsonsäuren findet R. Pietsch[2] ähnliche Ergebnisse wie bei den Fällungen mit den entsprechenden Aminoverbindungen. Während jedoch bei den Aminoverbindungen die p_H-Fällungswerte nur bei einem sehr geringen Teil der untersuchten Elemente von der Stellung der Aminogruppe abhängen, besteht bei den Nitroverbindungen für viele Elemente eine weitgehende Beeinflussung des Fällungswertes durch die Stellung der Nitrogruppe. Ist die Nitrogruppe statt in o- in p-Stellung gebunden, dann verschiebt sich der p_H-Fällungsbereich bei Cr^{3+}, Mg^{++}, Cd^{++}, Al^{3+}, Co^{++}, Ni^{++}, Ca^{++} usw. nach stärker sauren Werten. Nur selten, z. B. bei Fe^{++}, tritt das Umgekehrte, also eine Erhöhung des p_H-Fällungswertes ein. Im großen ganzen liegen jedoch ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Farben der Fällungen, die Filtrierbarkeit und die quantitative Ausfüllung der Elemente wie bei den entsprechenden Aminoverbindungen vor.

K. Brodersen

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 954—961. Univ. Graz (Österreich).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1019—1025.

Die Bestimmung von Chelatbildnern, Metallchelaten und freien Metall-Ionen durch potentiometrische Titration wurde von S. Siggia, D. W. Eichlin und R. C. Rheinhart[1] untersucht. Je nach den Versuchsbedingungen ist es möglich, die Verbindungen nicht nur getrennt, sondern auch nebeneinander zu bestimmen. Zum Beispiel reagiert bei einem Gemisch aus Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure nur die erste mit Quecksilbersalzen, mit Kupfersalzen dagegen reagieren beide. Bei der Titration mit Zinksalzlösung treten in der Titrationskurve 2 Knickpunkte auf, von denen der erste der Menge EDTA, der zweite der Menge Nitrilotriessigsäure entspricht. Gemische verschiedener Metalle, wie Hg, Ca oder Mg lassen sich auf Grund der verschiedenen Beständigkeit der Komplexe mit verschiedenen Chelatbildnern getrennt erfaßen. Ferner kann durch Änderung des p_H-Wertes eine Trennung ermöglicht werden. So bildet Eisen in alkalischer Lösung mit Komplexon keine Chelate und kann deswegen leicht neben anderen Metallen ermittelt werden. Freie Chelatbildner lassen sich neben Metallchelaten titrieren, wobei das gleiche Metall-Ion, wie es im Metallchelat vorliegt, als Reagens verwendet werden muß. Dasselbe gilt für die Bestimmung von freien Metall-Ionen neben einem Metallchelat; es muß dabei mit dem gleichen Chelatbildner titriert werden. Um dann das als Chelat gebundene Metall zu bestimmen, kann die organische Komponente zerstört und anschließend der Gesamtgehalt an Metall ermittelt werden. Es kann aber auch mit einem Chelatbildner titriert werden, der ein beständigeres Chelat mit dem betreffenden Metall bildet als der vorhandene und diesen daher verdrängt.

G. Denk

Chloramin B als bromometrisches Reagens. R. Ch. Paul und A. Singh[2] berichten in Fortführung früherer Versuche[3], daß Chloramin B in Gegenwart von KBr auch *zur indirekten Bestimmung von Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Mangandioxyd, Bleidioxyd, Kaliumchlorat bei Anwesenheit von Perchlorat und von Hypochlorit und Chlorat nebeneinander* dienen kann. Man verfährt wie bei der beschriebenen Methode zur Bestimmung reduzierender Substanzen[3], wenn man den Überschuß an Arsenitlösung, mit der man in salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von 0,5—10 g Kaliumbromid die Untersuchungslösung versetzt hat, mit Chloramin-B-Lösung zurücktitriert. Bei der Bestimmung von MnO_2, PbO_2 und $PbCrO_4$ muß man die Lösung mit der arsenigen Säure auf 50—70° C erhitzen, bis die Substanz völlig gelöst ist. Bei Chlorat erhitzt man 15 min am Rückfluß, um $AsCl_3$-Verluste zu vermeiden. Die Mischung aus Hypochlorit und Chlorat wird in 5%iger salzsaurer Lösung in der Kälte zur Hypochloritbestimmung titriert, zur Chloratbestimmung unter Sieden und in 15%iger Salzsäure. Die Genauigkeit liegt bei 1% und besser.

K. Brodersen

Anwendung von Chloramin T in der qualitativen Analyse. E. G. Maleeva[4] empfiehlt den Ersatz von Chlorwasser durch Chloramin T für folgende Reaktionen in der qualitativen Analyse: 1. Oxydation von Cr^{3+} zu CrO_4^{2-} in alkalischem Medium. (Man dampft die Cr^{III}-Lösung mit 2 ml 10%iger Natronlauge ein, setzt 1—2 Körnchen Chloramin T zu und hält 3—5 min im Sieden). 2. Oxydation von Mn^{2+} zu Mn^{4+} in alkalischem Medium: (Durchführung ähnlich wie Nr. 1); 3. Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (wie bei Mangan); es fällt $Fe(OH)_3$ aus, das wie üblich nachgewiesen wird.

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1745—1749 (1955). General Aniline & Film Corp., Easton, Pa. (USA).

[2] J. Indian chem. Soc. **32**, 694—696 (1955). Panjab Univ. Coll., Hoshiarpur (Indien).

[3] Paul, R. Ch., u. A. Singh: J. Indian chem. Soc. **32**, 599 (1955); vgl. diese Z. **151**, 367 (1956).

[4] Ž. anal. Chim. **10**, 380—381 (1955) [Russisch]. Technolog. Stalin-Inst., Odessa.

4. Auflösung der Sulfide NiS und CoS. (Die Sulfide werden mit Salzsäure und 2—3 ml Chloramin T-Lösung versetzt und 2—3 min gekocht; es scheidet sich S aus.) In neutraler Lösung verlaufen die Reaktionen ähnlich. A. v. WILPERT

Tüpfelanalyse. H. MALISSA[1] schlägt zur *Kennzeichnung*, gegebenenfalls zur *quantitativen Auswertung von Tüpfelreaktionen* vor, Art und Tiefe der erhaltenen Färbung mit Hilfe der OSTWALDschen Farbskala festzulegen. In einem handlichen, im Original abgebildeten Gerät, das unter dem Namen „Metricolor“ [2] in der Papier- und Textilindustrie verwendet wird, ist der Farbvergleich einfach durchführbar. Die wesentlichen Teile des Apparates sind eine drehbare Farbskala von 72 abgestuften Farben sowie die Möglichkeit, Schwarz und Weiß zuzumischen. An drei Drehgriffen kann man diese Vergleichswerte einstellen. Das Ocular ist in 2 Hälften geteilt, von denen eine dem Probetüpfel, die andere der obigen Vergleichsskala entspricht. Jede Farbe ist dann durch drei Zahlen festgelegt, die sich aus dem Farbton und dem Weiß- und Schwarzgehalt der Farbe ergeben. Die Tüpfelreaktionen werden auf Plexiglas-Objektträgern mit verschiedenen Vertiefungen durchgeführt. Gleichfarbige Tüpfel verschiedener Farbtiefe unterscheiden sich nur durch ihren Weißgehalt. Dies ermöglicht quantitative Bestimmungen, wie der Verf. an dem Beispiel der *Reaktion von Nickel mit Diacetyldioxim* zeigt. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen Nickelmenge und Weißgehalt des Farbfleckes.
H. KURTENACKER

Induzierte Reaktionen in der analytischen Chemie. A. I. MEDALIA[3] bespricht die Bedeutung induzierter Reaktionen, wie gekoppelte und Kettenreaktionen, für die analytische Chemie und die Störungen, die dadurch, besonders in der Colorimetrie und bei der Maßanalyse auftreten können. — Eine gekoppelte Reaktion liegt vor bei der Oxydation von Mn^{II} durch Cr^{VI} bei Gegenwart von Arsenit, wobei nach der Summengleichung: $2\,Cr^{VI} + 2\,As^{III} + Mn^{II} = 2\,Cr^{III} + 2\,As^{V} + Mn^{IV}$ auf 1 Mn^{IV} 2 As^{V} entstehen (Induktionsfaktor 0,5). Die Oxydation von J^- mit Cr^{VI} kann durch eine gekoppelte Reaktion von Cr^{VI} mit V^{II} und ebenso die Oxydation von Br^- und J^- durch die Cr^{VI}-Fe^{II}-Reaktion induziert werden. — Durch Kettenreaktionen können bei der Bestimmung von organischen Peroxyden oder des Peroxydgehaltes organischer Substanzen sehr große Fehler auftreten. Zum Beispiel reagieren die bei der Bestimmung von H_2O_2 mit Fe^{II} entstehende Radikale: $H_2O_2 + Fe^{2+} = Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot$ und $HO\cdot + Fe^{2+} = Fe^{3+} + OH^-$ bei Gegenwart von Äthanol weiter zu Aldehyd nach: $HO\cdot + CH_3CH_2OH = CH_3\dot{C}HOH + H_2O$ und $CH_3\dot{C}HOH + Fe^{3+} = CH_3CHO + H^+ + Fe^{2+}$. Auch induzierte Luftoxydation kann eine Rolle dabei spielen. In manchen Fällen ist es möglich, die Kettenreaktion zu unterdrücken, z. B. kann bei der *Titration von Peroxydisulfat mit* Fe^{2+} die störende Wirkung von Alkohol durch Bromidzusatz ausgeschaltet werden. In einer 1 m Bromidlösung erhält man, wenn die Konzentration an Äthanol nicht über 0,25 m ist, nur Abweichungen um höchstens 0,5%. G. DENK

Über die Fällung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in der qualitativen Analyse teilen R. BELCHER, J. P. G. FARR und J. E. B. RANDLES[4] einige Beobachtungen mit. Um oxydierende Substanzen, wie Dichromat oder Permanganat vor der Fällung der Metalle mit H_2S zu reduzieren, prüfen die Verff. Ammoniumjodid, Quecksilber und Wasserstoffperoxyd; das letzte wird als das geeignetste Reduktionsmittel empfohlen. Da es As^{V} nicht reduziert, sondern umgekehrt das dreiwertige

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 177—178 (1956); Max-Planck-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf.

[2] Österr. Pat. 165 521.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1678—1683 (1955). Univ. Boston, Mass. (USA).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 518—525 (1955). Univ. Birmingham.

Arsen oxydiert, wird empfohlen, Arsen als As_2S_5 bei 70° C aus 6 n salzsaurer Lösung auszufällen. — Die Elemente As, Sb und Sn werden aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag mit einer Lösung, die 1% LiOH und 5% KNO_3 enthält, herausgelöst. Die Lösung wird in das doppelte Volumen konz. Salzsäure gegossen. Aus dieser Lösung fällt mit H_2S nur Arsen aus. Im Filtrat wird nach dem Verdünnen auf das Doppelte Antimonsulfid ausgefällt und aus dem Filtrat davon erhält man nach Zugabe der gleichen Menge 2 n Ammoniak mit H_2S das Zinn(IV)-sulfid.

G. Denk

Über einige Verbesserungen des qualitativen Analysenganges unter Verwendung von Thiosalzen[1] berichten I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[2]. Die Verff. ersetzten die konzentrierte Ammoniumsulfidlösung (Arbeitsgang II)[1] durch eine *1 n Natriumsulfidlösung*[3]. Dadurch wird erreicht, daß Cadmium quantitativ als Sulfid gefällt wird, ohne daß wie bei $(NH_4)_2S$ Komplexsalzbildung eintreten kann. Außerdem geht Platinsulfid leichter als Thiosalz in Lösung. Quecksilbersulfid wird als Thiosalz gelöst und kann durch Zugabe von Ammoniumacetat wieder als HgS gefällt werden. Das gleiche gilt für Antimon und Zinn, beide Metalle werden jedoch bei genügender Konzentration an Natriumsulfid oder wenn sie als Sb^V und Sn^{IV} vorliegen (vorheriges Lösen in Salpetersäure) durch Zugabe von Ammoniumacetat im Gegensatz zu Hg nicht wieder als Sulfid aus der Thiosalzlösung gefällt. Gibt man noch *Soda* zur Natriumsulfidlösung, dann werden Barium, Strontium und Calcium quantitativ als Carbonate gefällt. Der Arbeitsgang II soll also wie folgt abgeändert werden: Man behandelt die saure Lösung mit 1 n Natriumsulfidlösung bis neutrale Reaktion eintritt, fügt noch 20 ml der Natriumsulfidlösung, 2—4 g Ammoniumacetat und 2 g Natriumcarbonat zu, rührt und filtriert. Man wäscht mit Wasser. — Auf die schwierige Abtrennung des Cer und Thorium von der Eisengruppe mit Oxalsäure im früheren Arbeitsgang[1] kann man verzichten, berichten die Verff. weiter, weil diese beiden Elemente sich gut neben denen der Eisengruppe nachweisen lassen. Den Goldnachweis mit Oxalsäure ersetzt man vorteilhaft durch den Nachweis mit NaOH und Wasserstoffperoxyd. Thallium kann nach der Behandlung mit kalter 1 n Salzsäure quantitativ als Jodid durch Zugabe von KJ gefällt werden. Man vermeidet so das Auftreten des Thalliums in der Eisengruppe. — In einem großen Übersichtsschema geben die Verff. im Original den abgeänderten Analysengang wieder.

G. B. S. Salaria[4] gibt *eine tabellarische Übersicht über das Schema der qualitativen Analyse mit Natriumsulfidlösung*[5]. In der Tabelle sind nur die gebräuchlichen Elemente angeführt.

K. Brodersen

[1] Taimni, I. K., u. R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta **9**, 208, 216 (1953); vgl. diese Z. **143**, 292 (1954).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 205—209 (1955). Univ. Allahabad (Indien).

[3] Ein auf der Verwendung von Natriumsulfid als Gruppenreagens beruhender qualitativer Analysengang ist schon von G. Vortmann ausgearbeitet worden. (G. Vortmann, Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff. 2. Aufl., F. Deuticke, Wien und Leipzig 1919); vgl. auch R. Strebinger: Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, 2. Aufl. F. Deuticke, Wien 1943). Der neue Analysengang von Taimni und Salaria stimmt im wesentlichen mit dem Vortmannschen Gang überein. (Der Ref.).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 513—517 (1955). Mahendra Coll., Patiala (Indien).

[5] Vgl. diese Z. **143**, 292 (1954) und das vorstehende Referat.

Kinetische Methoden der quantitativen Analyse. Nach K. B. Jacimirskij[1] gehört zu den *Grundbedingungen für die erfolgreiche Anwendung der kinetischen Methoden* die annähernd gleichbleibende Konzentration des Prüfstoffs während der Messungen. Es sollen dabei nicht mehr als 5% des Anfangsgehaltes des Prüfstoffs verbraucht werden. Die gesamte Beobachtungsdauer soll nicht zu lang, nicht zu kurz sein; am geeignetesten ist eine Dauer von 5—15 min, während welcher Zeit die beobachtete Eigenschaft des Stoffes sich sehr erheblich verändert haben soll. Haben sich die Konzentrationen der reagierenden Stoffe nur unerheblich während dieser Zeit verändert, kann man die Kurve Zeit/Konzentration aufzeichnen und den Neigungswinkel bestimmen. Ändern sich die Konzentrationen erheblich, so sind die kinetischen Gleichungen in Integralform aufzustellen. Hierbei ist es empfehlenswert, bei einfachen Reaktionsabläufen die Zeitdauer zu bestimmen, während welcher die Reaktion zur Umwandlung der Hälfte des Stoffes geführt hat. Man muß natürlich die kinetische Gleichung der untersuchten Reaktion kennen. Bei katalytischen Reaktionen tritt neben die gewöhnliche Reaktion noch die katalytische, deren Geschwindigkeit wenigstens $^1/_{10}$ jener der gewöhnlichen Reaktion betragen soll, um die Messungen lohnend zu machen. Am Schluß werden die Vorzüge und Nachteile der kinetischen Methoden kurz gekennzeichnet.

In der zweiten Mitteilung wendet K. B. Jacimirskij[2] die vorstehend angegebenen theoretischen Voraussetzungen auf die *Reaktion zwischen Eisen(III) und Thiosulfat* an. Bei dieser Reaktion wird das Thiosulfat zu Tetrathionat oxydiert, Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert. Bei der Messung wird KSCN zugegeben und die optische Dichte des Eisen(III)-rhodanidkomplexes photometriert. Es konnte die kinetische Gleichung der Reaktion aufgestellt werden, die eine Bestimmung der Konzentration des Thiosulfats in einer Lösung ermöglicht. Bei Zusatz von Cadmiumnitrat erfährt die Reaktion eine Verlangsamung. Hierbei konnte die Instabilitätskonstante für CdS_2O_3 zu $> 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ bis $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ berechnet werden. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist so gut, daß man auf diesem Wege die Cd-Konzentration in der Lösung bestimmen kann. — Im Gegensatz zu Cd beschleunigt ein Zusatz von Kupfersalzen die Reaktion, die nunmehr eine katalytische darstellt. Es konnten Kupfermengen geringer Konzentration ($4 \cdot 10^{-6}$ bis $24 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter) durch diese Reaktion bestimmt werden — ein Beispiel einer katalytischen Analyse.

A. v. Wilpert

Die Mitfällung von Thallium(I)-chlorid bei Fällung von Silberchlorid aus homogener Lösung haben L. Gordon, J. I. Peterson und B. P. Burtt[3] untersucht. Die Verff. finden, daß das Thallium/Silber-Verhältnis in der Fällung von der Konzentration der Lösung an Thallium abhängt, es liegt in der Größenordnung von 10^{-7} Mol Tl je Mol Ag. Die Bestimmung des Thalliumgehaltes erfolgt mit radioaktivem ^{204}Tl. Gefällt wird aus einer Lösung, die in 100 ml 0,1 g $AgNO_3$ Ammoniumchlorid, Ammoniak, β-Hydroxyäthylacetat und Thallium(I)-sulfat enthält. Der Silberamminkomplex wird beim Erhitzen durch Reaktion mit dem β-Hydroxyäthylacetat langsam zerstört. Silberchlorid und Thallium(I)-chlorid sind nicht isomorph. Die Verff. diskutieren die Verteilung des TlCl am gefällten AgCl.

K. Brodersen

Darstellung und Eigenschaften von 2-Phenyloxin beschreiben G. Bocquet und R. A. Pâris[4] im Hinblick auf seine analytische Verwendung. Die Verbindung scheint

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 339—343 (1955) [Russisch], Chem.-technolog. Inst., Iwanowo.
[2] Ž. anal. Chim. **10**, 344—348 (1955) [Russisch].
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1770—1774 (1955). Univ. Syracuse 10, N. Y. (USA).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 508—512 (1955). Fac. Sci. Lyon (Frankr.).

in drei polymorphen Formen (Schmelzpunkte 85,5°, 72° und 59° C) vorzukommen, wobei die Form mit dem Schmelzpunkt von 72° C wahrscheinlich die stabilste ist. Ebenso wie Oxin bildet auch 2-Phenyloxin mit verschiedenen Metall-Ionen Komplexe (die jedoch in der vorliegenden 1. Mitteilung noch nicht behandelt werden). Die UV-Absorptionsspektren des 2-Phenyloxins wurden in Cyclohexan und in wäßriger Alkohollösung untersucht. Das Beersche Gesetz ist durchweg gültig (Untersuchungsbereich: 50—0,5 mg/l). Verff. haben weiterhin die Löslichkeit des 2-Phenyloxins (in reinem Wasser 3,75 mg/l [22° C]; in Wasser-Alkoholgemischen zunehmend mit steigendem Alkoholgehalt) sowie die UV-Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom p_H-Wert untersucht. Im sauren und alkalischen Medium wird das Spektrum zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Die bei verschiedenen p_H-Werten aufgenommenen Spektren weisen jeweils mehrere isosbestische Punkte auf.

F. Schärtl

Die Empfindlichkeit der Reaktionen einiger Metall-Ionen mit 7-Allyl-8-oxychinolin und 7-Allyl-8-oxy-5-nitrosochinolin hat R. G. W. Hollingshead[1] geprüft. Die Arbeit bringt ausführlichere Angaben über das Verhalten einiger Metall-Ionen gegenüber diesen Reagentien als eine frühere vorläufige Mitteilung[2].

Barbara Grüttner

Über Reaktionen des Amidoxims des Malonsäureamids mit Metallsalzen berichten M. Kuraš und E. Ružička[3] im Rahmen ihrer Untersuchungen über analytische Reaktionen von Amidoximen[4]. Das Reagens wird auf übliche Art aus Cyanessigsäure und Hydroxylamin in Form rosafarbiger Kristalle (Fp 149° C) erhalten. (Genaue Arbeitsvorschrift im Original.) — Das Amidoxim liefert in 1%iger wäßriger Lösung mit 0,1 n Lösungen der Kationen folgende Reaktionen: Ag^+ gibt in ammoniakalischer Lösung einen schwarzen Niederschlag, Hg^+ eine braune Trübung, Pb^{2+} und Hg^{2+} bei Zugabe von Ammoniak gelblichweiße Niederschläge, von den Zusammensetzungen $[C_3H_6O_2N_3 \cdot Pb_2(OH)_3] \cdot H_2O$ bzw. $[C_3H_6O_2N_3 \cdot Hg_2(OH)_3] \cdot H_2O$, Cu^{2+} einen grünen, nach Ammoniakzusatz braungrünen Niederschlag, Ni^{2+} unter NH_3-Zusatz nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung $[C_3H_6O_2N_3 \cdot Ni(OH)_3] \cdot H_2O$ und Fe^{3+} in neutraler Lösung eine rotbraune Färbung.

H. Freytag

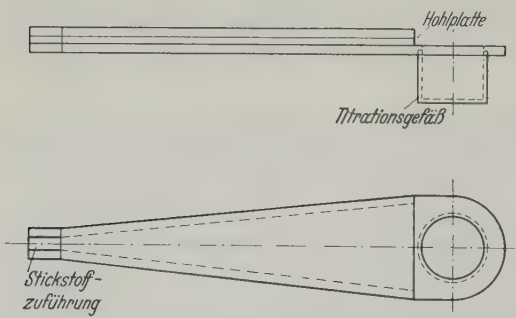


Abb. 1. Vorrichtung zur Titration unter Stickstoff nach Crestfield

Um die Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft bei Titrationen auszuschließen, empfiehlt A. M. Crestfield[5] die Anwendung der in Abb. 1 wiedergegebenen einfachen, aus Lucite hergestellten Vorrichtung. Durch

[1] Analyst (London) **80**, 729—735 (1955). Brit. Drug Houses Ltd., Poole, Dorset.
[2] Hollingshead, R. G. W.: Research (London) 8, Suppl. 2, 9 (1955); vgl. diese Z. **148**, 146 (1955/56).
[3] Chem. Listy **49**, 1897—1898 (1955) [Tschechisch]. Pädag. Hochsch. Olmütz (ČSR).
[4] Vgl. u. a. diese Z. **134**, 138 (1951/52); **138**, 193 (1953); **147**, 58 (1955).
[5] Analyt. Chemistry **28**, 117—118 (1956). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

die Hohlplatte wird ein rascher Stickstoffstrom (7—8 Kubikfuß/Std) horizonal über das Titrationsgefäß geleitet, wobei infolge einer Art Aspirationswirkung die zwischen der Flüssigkeitsoberfläche in Titrationsgefäß und der Stickstoffbarriere befindlichen Gase durch Stickstoff ersetzt werden. Durch den raschen Gasstrom wird gleichzeitig verhindert, daß CO_2-Moleküle von außen in das Titrationsgefäß diffundieren. 2 ml von destilliertem Wasser, das mit 0,01 n Natronlauge auf p_H 8 eingestellt wurde, behielten den p_H-Wert 4 min lang trotz Rührens der Flüssigkeit unverändert bei, während sich in einem Parallelversuch ohne die Stickstoffwand eine sehr rasche p_H-Abnahme vollzog. Am Beispiel der *Bestimmung der Ribonuclease-Aktivität* wird die praktische Brauchbarkeit der Vorrichtung gezeigt. A. Kurtenacker

Gasometrische Titrationen. Nach O. R. Gottlieb[1] können mit der von ihm früher[2] beschriebenen Apparatur, bei welcher der Äquivalenzpunkt durch Messung des Gasdrucks bestimmt wird, auch *jodometrische Titrationen* ausgeführt werden. — *Beispiele.* Oxydationsmittel, die aus KJ Jod freimachen, können bestimmt werden, indem man das Jod mit Hydrazin- oder Arsenitlösung titriert. Jod entwickelt mit Hydrazin bei p_H 7—7,4 Stickstoff nach der Gleichung $N_2H_4+2J_2 = N_2+4HJ$. Da dieser p_H-Wert mit $NaHCO_3$ eingestellt wird, tritt noch eine zusätzliche Gasentwicklung, nämlich von CO_2 auf. Wenn das Jod verbraucht ist, tritt eine starke Verminderung der Gasbildung ein. — Auch bei der Umsetzung von Jod mit As_2O_3 bei Gegenwart von $NaHCO_3$ wird bis zum Endpunkt CO_2 entwickelt; ähnlich kann man Reduktionsmittel durch Titration mit Jodlösung in mit Hydrogencarbonat gepufferter Lösung bestimmen. — Titrationen, bei denen mit Überschuß von Jodat gearbeitet wird, können ebenfalls auf diese Weise ausgeführt werden, da das Jodat mit Hydrazin unter N_2-Entwicklung zurückgenommen werden kann. — Schließlich bildet auch Perjodat mit $NaHCO_3$ oder Hydrazin Gase, wodurch ebenfalls der Endpunkt ermittelt werden kann. Die Genauigkeit der Titrationen entspricht etwa der mit Indicatoren. — Zur *Ausführung* versetzt man 5—10 ml der Probelösung mit dem Puffer und läßt unter magnetischem Rühren die Maßlösung zutropfen. Gegen Ende der Titration schließt man die Apparatur von der Außenluft ab, gibt 1 Tr. Maßlösung hinzu, mißt nach 1 min die entwickelte Gasmenge, verbindet mit der Außenluft, verschließt wieder, gibt den nächsten Tr. zu und fährt so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr oder eine Änderung der entwickelten Menge beobachtet wird. G. Denk

In einer weiteren Mitteilung beschreibt O. R. Gottlieb[3] eine Abänderung seiner Apparatur, die es ermöglicht, den Verlauf der gasometrischen Titrationen graphisch aufzunehmen. Die Abänderung besteht einfach darin, daß über das gekürzte Ende der Gasaustrittscapillare eine umgekehrte, mit Wasser gefüllte Bürette gestülpt ist (Abb. 1, S. 450). Bei Titrationen mit 0,1 n Lösungen soll die Bürette 20 ml fassen. Die Bohrungen der Capillaren haben einen Durchmesser von 1 mm oder weniger. Man fügt in bestimmten Zeitabschnitten (z. B. 2 min) gleiche Reagensmengen zu. Vor dem Äquivalenzpunkt und nach dem Äquivalenzpunkt sollen mindestens je 3 Zugaben erfolgen. Man erhält bei Auftragung des Gasvolumens gegen die Milliliter der Reagenszugabe Kurvenzüge, deren Schnittpunkte die Äquivalenzpunkte darstellen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 214—221 (1955). Ornstein and Cia., Rio de Janeiro (Brasilien).

[2] Gottlieb, O. R.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 101 (1955); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 531—542 (1955). Inst. d. Química Agrícola, Minist. da Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).

Eine Titration dauert etwa 10 min. Die Genauigkeit entspricht der üblicher anderer Methoden. — Als Anwendungsbeispiele werden angeführt: *Cerimetrische Titrationen.* Wenn die verwendete Reaktion ohne Gasentwicklung vor sich geht, versetzt man mit einem Überschuß an Cer(IV)-salzlösung und titriert den unverbrauchten Rest mit *Hydrazinsulfat-* oder *Natriumazidlösung* zurück. Der jeweils entwickelte Stickstoff wird aufgefangen und gemessen. *Eisen(II)-salzlösungen* sind cerimetrisch mit Hydrazin als Indicator direkt titrierbar, weil durch Ce^{4+} das Fe^{++} viel schneller oxydiert wird als das Hydrazin. Man erhält in diesem Falle erst nach dem Äquivalenzpunkt eine Gasentwicklung. — Mit *Calciumhypochloritlösungen* in Gegenwart von Kaliumbromid kann man *Ammonium-* und *Hydrazinsalz*lösungen titrieren. Man erhält eine Stickstoffentwicklung, die beim Äquivalenzpunkt aufhört. Oxydierbare Stoffe werden mit Überschuß an Hypochloritlösung in Gegenwart von Kaliumbromid versetzt, worauf man den Überschuß wie angegeben zurücktitriert. Arsen(III) kann unter Zusatz von Ammoniumsalz auch direkt mit Hypochloritlösung titriert werden. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes tritt Gasentwicklung ein. — Mit *Amidosulfonsäurelösungen* titriert man Nitrate und Nitrite und bekommt N_2O bzw. N_2-Entwicklung. — Auch *Natronlauge* läßt sich gut mit Salzsäure gasometrisch titrieren, wenn man als Indicator eine kleine Menge Natriumhydrogencarbonat zusetzt. *Carbonate* titriert man mit Salzsäure[1].

K. Brodersen

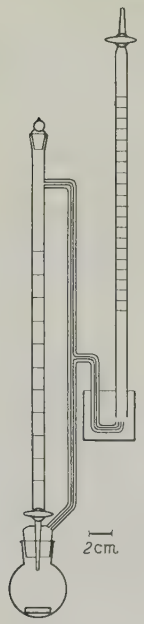


Abb. 1. Apparatur für gasometrische Titrationen nach Gottlieb

Gemische einfarbiger Säure-Base-Indicatoren. In einer Tabelle führt G. I. Michajlov[2] 27 von den etwa 40 bekannten Indicatoren der Acidimetrie an, die nur in einer gefärbten Form existieren und beim Farbumschlag farblos werden. Die zugehörigen p_H-Bereiche, die das ganze Gebiet von p_H 0—14 umfassen, sind angegeben. Manche von diesen Indicatoren besitzen im sauren Gebiet, andere im alkalischen Gebiet ihre farbige Form. Gemische solcher Indicatoren können in der Nähe der Neutralreaktion ein farbloses Übergangsgebiet aufweisen. Zwei Beispiele dafür werden angegeben: 1. Ein Gemisch gleicher Volumina 0,1%iger alkoholischer Lösungen von Hexamethoxyrot (Hexamethoxytriphenylcarbinol) und Thymolphthalein ist bei p_H 0—4,6 rot, bis 9,3 farblos, von 9,3—14 blau. 2. Ein Gemisch des rotvioletten Farbstoffs 5RS und Chinolinblau muß (nach Literaturangaben) bis p_H 6 rosa gefärbt sein, von 6,0—8,0 farblos, von 8,0 an aufwärts violett.

A. v. Wilpert

Kaliumperjodat als volumetrisches Reagens. Im Anschluß an frühere Mitteilungen[3] behandeln R. Ch. Paul und A. Singh[4] die Anwendung von KJO_4 *bei bromometrischen Bestimmungen.* In Gegenwart von überschüssigem KBr in saurer

---

[1] Gottlieb, O. R.: Anal. chim. Acta **13**, 101, 214 (1955); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956); **152**, 449 (1956).

[2] Ž. anal. Chim. **10**, 382—383 (1955) [Russisch]. Forschungswiss. Inst. für chem. Reagentien, Moskau.

[3] Vgl. diese Z. **142**, 67 (1954); **144**, 34 (1955).

[4] J. Indian chem. Soc. **32**, 736—738 (1955). Panjab Univ. College, Hoshiarpore.

Lösung reagiert Perjodat nach der Gleichung: $JO_4^- + 7\,Br^- + 8\,H^+ \rightarrow JBr + 3\,Br_2 + 4\,H_2O$. Die Rücktitration erfolgt mit arseniger Säure nach der Cyanidmethode von R. Lang[1] entsprechend der Gleichung: $JBr + 3\,Br_2 + 3\,As^{3+} + HCN \rightarrow JCN + 7\,Br^- + 3\,As^{5+} + H^+$. Als Indicator dient Stärkelösung, die entfärbt wird, wenn das gesamte Jod in JCN übergegangen ist. Das Verfahren wird empfohlen zur *Bestimmung von* As_2O_3, Sb_2O_3, N_2H_4, $S_2O_3^{2-}$, Sn^{2+}, Fe^{2+}, SO_3^{2-}, $S_4O_6^{2-}$, Br^- *und* $[Fe(CN)_6]^{4-}$. — Die Substanz wird mit 30—40 ml Wasser, 1,0 g KBr, 20 ml Salzsäure (1 : 1) und einem bekannten Überschuß an 0,1 n KJO_4-Lösung (30—40 ml) versetzt. Nach 5—10 min Stehen in kaltem Wasser wird bei Anwesenheit von Stärke 0,1 n As_2O_3-Lösung bis zur beständigen Dunkelbraunfärbung zugefügt. Dann versetzt man mit 10 ml 0,5 n KCN-Lösung und titriert die blau gewordene Lösung langsam mit 0,1 n KJO_4-Lösung bis zur Entfärbung. H. Pluskal

Hydrochinon als reduktometrisches Reagens in der Maßanalyse. Nach Versuchen von V. Simon und J. Zýka[2] sind Hydrochinonlösungen im Vergleich zu anderen reduktometrischen Maßlösungen bemerkenswert titerbeständig. 0,1 n und 0,01 n Lösungen behalten ihren Titer beim Aufbewahren in farblosen oder dunklen Reagensflaschen etwa 7 Wochen unverändert bei, dann erfolgt ganz langsame Abnahme des Wirkungswertes. Auch 0,001 n oder schwächere Lösungen sind verhältnismäßig beständig. Eine nach etwa 2 Wochen auftretende Braunfärbung der Lösungen hat auf den Wirkungswert keinen meßbaren Einfluß. Der Faktor der Lösungen kann mit Kaliumdichromat unter den im Original angegebenen Bedingungen genau bestimmt werden. Nach den mitgeteilten Versuchen eignet sich Hydrochinonmaßlösung zur Bestimmung von *Jod, Brom, Chlor, Hypochlorit (Chloramin T), Bromat, Jodat, Cyanoferrat(III), Dichromat, Vanadat, Cer(IV)* und *Gold(III)*. Hydrochinon wird durch diese Stoffe glatt zu Chinon oxydiert. Das Titrationsende kann bei allen Bestimmungen potentiometrisch und zwar meist sehr scharf bei augenblicklicher Potentialeinstellung festgestellt werden, nur bei Brom und Bromat erfordert die Potentialeinstellung in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwa 1 min Zeit. Bei den potentiometrischen Titrationen werden häufig hohe Empfindlichkeiten erreicht. So können in 20 ml Lösung mit 0,001 n, fallweise mit 0,0001 n Maßlösung noch 10 μg Jod, 1 μg Chlor, 40 μg Au, 50 μg Cr, 70 μg Ce sicher festgestellt werden. Visuelle Titrationen sind möglich bei Jod (Indicator Stärke), Cyanoferrat(III) (Indicator Ferroin), Dichromat, Vanadat, Ce^{IV} (Indicator Diphenylamin, bei Ce^{IV} auch Ferroin). Titriert werden Jod in $NaHCO_3$-Lösung, Au in nahezu neutraler Lösung (p_H 6) bei 80° C (sonst wird bei Raumtemperatur titriert). Alle anderen Titrationen erfolgen in sauren Lösungen, und zwar Cyanoferrat(III) in 50%iger Schwefelsäure, die übrigen in 20%iger Schwefelsäure, Cl_2, ClO^- und $Cr_2O_7^{2-}$ auch in 15%iger Salzsäure, Brom und Bromat auch in 1—3%iger Salzsäure. Die Bestimmungen sind weitgehend selektiv. Die Bestimmung von Au wird nicht gestört durch große Überschüsse an Cu, Ni, Co, Pb und durch gleiche Mengen Pt, Rh, Ir, nur Pd stört. Die Bestimmungen von Cr, V, Ce sind möglich neben Co, Ni, Mn, Pb, Se, Ti, W, Cu, Zn, Cd, Al, Mg usw. Auch große Mengen (1000 und mehrfache Überschüsse) Fe stören nicht, wenn man mit H_3PO_4 maskiert. Cr, V, Ce stören sich gegenseitig, doch kann Ce neben den beiden anderen durch Fluorid maskiert werden. — *Bestimmung von Chrom im Stahl.* Man löst 0,1 g Probe in 15 ml Schwefelsäure (2:1) + 5 ml Phosphorsäure (4:5), gibt dann 5 ml Salpetersäure (1:1) zu und erhitzt auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden weißer Nebel. Die verbleibende Lösung wird auf 200 ml verdünnt und nach Zusatz von $AgNO_3$-Lösung mit 10 ml

[1] Z. anorg. allg. Chem. **144**, 75 (1925); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26).

[2] Chem. Listy **49**, 1646—1655 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag. — Einen kurzen Auszug aus der Arbeit vgl. V. Simon und J. Zýka, Pharmazie **10**, 648—650 (1955).

15%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung oxydiert bis zum Auftreten der Permanganatfarbe. Hierauf kocht man mit 2 ml 5%iger NaCl-Lösung und füllt auf 250 ml auf. 50 ml davon werden mit 10 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt und mit 0,1 n Hydrochinonlösung visuell oder potentiometrisch titriert. Die Resultate sind auf etwa $\pm$0,03% genau bei einem Gehalt von 18,5% Cr. — *Bestimmung von Vanadium im Stahl.* Man verdünnt die Lösung von 1 g Probe in 30 ml 15%iger Schwefelsäure und 50 ml Phosphorsäure (1:2) mit 200 ml 10%iger Schwefelsäure, versetzt mit 2,5%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur Violettfärbung und mit weiteren 3 ml davon im Überschuß. Nach 1—2 min entfärbt man mit 1%iger Oxalsäurelösung, gibt so viel Schwefelsäure zu, daß die Lösung 20% davon enthält und titriert mit 0,1 n Hydrochinonlösung. Die Genauigkeit beträgt 0,02% bei 0,22% V-Gehalt. — *Bestimmung von V und Cr nebeneinander im Stahl.* Man bestimmt in einer Probe Vanadium wie angegeben, in einer zweiten erhitzt man mit Permanganatlösung zum Sieden, wodurch Cr und V oxydiert werden, die man dann als Summe mit 0,1 n Hydrochinonlösung titriert. A. Kurtenacker

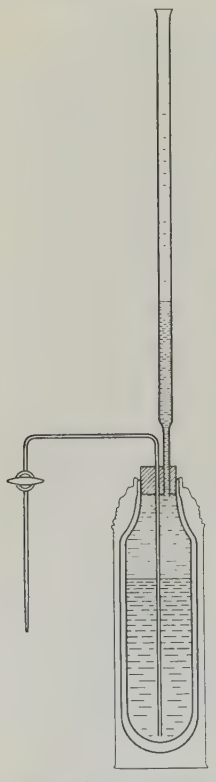


Abb. 1
Bürette mit Vorratsgefäß nach Hamlin

Eine automatisch arbeitende Laboratoriumsdestillationsapparatur mit 5 verschiedenen Destillationsmöglichkeiten von 15 theoretischen Böden beschreiben G. M. Cooke und B. G. Jameson[1]. Man kann mit Kolben von 1—80 Liter arbeiten; besonders zur Trennung von Ölgemischen hat sich die Apparatur mit Erfolg verwenden lassen. Die Kosten betragen allerdings 3000—5000 US-Dollar.
K. Brodersen

Eine einfache Bürette mit Vorratsgefäß für luftempfindliche Lösungen beschreibt A. G. Hamlin[2]. Die Lösung befindet sich in einer Vakuumflasche. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen führt ein 2mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Hahn, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. In der anderen Bohrung steckt eine Bürette ohne Hahn. Der Raum über der Lösung und ebenso die Bürette sind mit einer inerten, mit der Maßlösung nicht mischbaren Flüssigkeit gefüllt (Abb. 1). Wenn durch das Glasrohr Lösung zur Titration entnommen wird, sinkt das Niveau der inerten Flüssigkeit in der Bürette; die Abnahme entspricht dem Verbrauch an Maßlösung. So lange, bis die gesamte Maßlösung verbraucht ist, muß immer nur inerte Flüssigkeit in die Bürette gefüllt werden.
G. Denk

Einen Hochvakuum-Mikroexsiccator und einen Heizblock für die gleichzeitige Erhitzung von 10 derartigen Exsiccatoren auf konstante Temperaturen bis 250°C beschreibt E. Wiesenberger[3]. Der Exsiccator ähnelt den von J. Unterzaucher[4] sowie E. Röscheisen und

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1798—1802 (1955). Imp.-Oil Ltd. Res. Dep., Sarnia, Ontario (Canada).

[2] Analyst (London) **80**, 843—845 (1955). The British Cotton Industry Res. Assoc. Manchester, 20.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 962—968. Univ. Graz (Österreich).

[4] Unterzaucher, J.: Mikrochem. **18**, 315 (1935); vgl. diese Z. **110**, 292 (1937).

P. Brettner[1] beschriebenen Vorrichtungen. Der Behälter (*I*) dient zur Aufnahme des Trockenmittels, der Einsatz (*II*) wird während des Trocknens im Heizblock erhitzt. Der Einsatz (*II*) und der hineinpassende Wägebehälter (*III*) sind am Ende

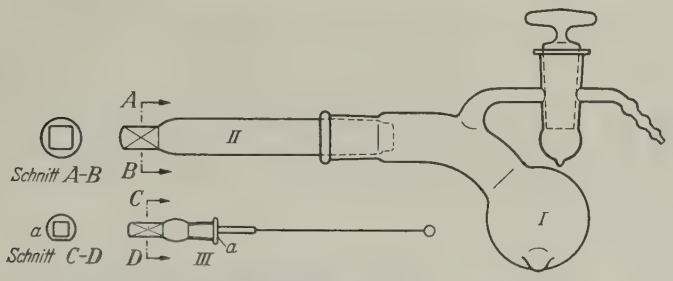


Abb. 2. Hochvakuum-Mikroexsiccator nach Wiesenberger

mit einem quadratischen Querschnitt versehen, der ein Verdrehen des Wägebehälters verhindert. Das Öffnen und Schließen des Behälters geschieht nach dem Prinzip von Röscheisen und Brettner. Die weiteren Einzelheiten gehen aus der Abb. 2 genügend klar hervor. Der Verf. beschreibt im Original noch einen aus Aluminium bestehenden Heizblock, in den von jeder Seite 5 derartige Exsiccatoreinsätze hineingeschoben werden können. K. Brodersen

Eine Apparatur für eine zwanzigstufige Molekulardestillation haben F. W. Melpolder, T. A. Washall und J. A. Alexander[2] zur Analyse hochsiedender Petroleumrückstände entwickelt. Während für Destillationsgefäße der von R. S. Mulliken und W. D. Harkins[3] angegebene Typ bevorzugt wird, lehnt sich der Gesamtaufbau an E. W. Fawcett und J. L. McCowen[4] an, ohne jedoch Pumpen zu benötigen. 20 Destillationstöpfe sind in zwei gegeneinander versetzten Reihen angeordnet. Die niedrigste Destillationsblase faßt 1250 ml; auf diese folgen 19 erheblich kleinere Töpfe, die insgesamt 260 ml fassen; an den obersten schließen sich eine Rückflußkammer sowie ein Hahnsystem an. Die Destillationshaube eines jeden Topfes mündet in den nächst höheren von oben. An seinem Boden sorgt ein ansteigendes Rücklaufrohr für konstantes Niveau und läßt jeweils nur den spezifisch schwersten Anteil zum nächst niedrigeren Topf zurückfließen. Die fortgesetzte Gegenstromführung von Flüssigkeit und Dampf bewirkt die stufenweise Anreicherung einer bestimmten Fraktion. Die Heizung erfolgt durch Ultrarotstrahler. Eine Öldiffusionspumpe erzeugt ein Vakuum von etwa 10^{-3} mm Hg. Eine automatische (elektronische) Überwachung sichert die Ausschaltung des Heizstromes, falls die Apparatur undicht wird oder die Pumpe ohne Kühlwasser läuft. Das Verdampfungsgleichgewicht wird im allgemeinen nach 16 Std erreicht. Die Temperatur läßt sich bis über 300° C steigern. Für diskontinuierliche Destillation („batch distillation") sind 1500 ml Füllung vorgesehen; soll dagegen das Verdampfungsgleichgewicht erreicht werden („Rektifikation"), darf man 260 ml nicht überschreiten. Es ist zweckmäßig, zunächst einen geeigneten Bruchteil der Probe zu destillieren und anschließend das Destillat (unter Abschaltung der 1250 ml-Blase) zu rektifizieren. —

[1] Röscheisen, E., und P. Brettner: Mikrochem. **22**, 254 (1937); vgl. diese Z. **116**, 52 (1939).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 974—977 (1955). Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa.

[3] J. Amer. chem. Soc. **44**, 37 (1922).

[4] U.S. Patent 2073202 (9. 3. 1937).

Mit äquimolekularen Mengen von Octoil [bis(2-Äthylhexyl)-phthalat] und Octoil S [bis(2-Äthylhexyl)sebacat] als Testgemisch wurde der Wirkungsgrad der Apparatur zu 0,8 theoretischen Böden je Stufe bestimmt.

J. Suin de Boutemard

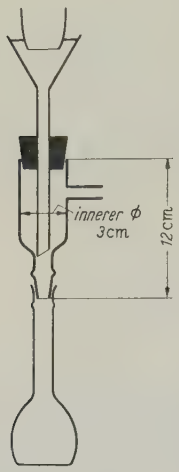


Abb. 1
Zwischenstück f. Filtrationen unter Unterdruck nach Ginsburg und Gordon

Ein Zwischenstück für Filtrationen unter Unterdruck direkt in den Meßkolben hinein beschreiben L. Ginsburg und L. Gordon[1] (Abb. 1). Es besteht aus einer etwa 12 cm hohen Tulpe von 3 cm Durchmesser, die unten einen in den Meßkolben passenden Schliff und 2 cm vom oberen Rand entfernt seitlich einen Ansatz zum Anlegen des Vakuums trägt. K. Brodersen

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Analyse von Wein. *Über die chemische Untersuchung von Wein im Apothekenlaboratorium* berichten K. G. Bergner und H. Meyer[2]. Die Ausführungen, die mit einer kurzen Einführung in die wichtigen Paragraphen des Weingesetzes und seiner Ausführungsverordnung beginnen, wollen dem praktischen Apotheker eine Anleitung zur Durchführung der „Herbstanalyse" (Bestimmen von Zucker und Säuren, Berechnung der Verbesserung), der Analysen während des Ausbaues (SO_2-Bestimmung, Weinentsäuerung, Gelatine-, Bentonit- und Blauschönung, Kohlenbehandlung) und zum Beseitigen von Weinfehlern und Erkennen von Verfälschungen (Überstreckung, Überzuckerung, Tresterauszug, Obstweinzusatz, künstl. Färbung) geben.

Zur Bestimmung von Acetaldehyd in süßen Weinen und ähnlichen alkoholischen Getränken empfehlen J. Mareca Cortes und M. de Campos Salcedo[3], den Wein nicht wie allgemein üblich mit n Natronlauge zu neutralisieren und mit Boraxpuffer auf p_H 8,5—9 zu stellen und zu destillieren, sondern einen Phosphatpuffer von 96,9% einer Dinatriumphosphatlösung (11,876 g/l) und 3,1% einer Monokaliumphosphatlösung (9,078 g/l) zu verwenden. Dieser Puffer ist bei allen Weinen mit über 30 g/l Zucker angezeigt. Der Puffer verhindert die bei dem üblichen Verfahren eintretende Karamelisierung des Zuckers, die zu Fehlergebnissen führt. Die Destillation ist zweckmäßigerweise bei vermindertem Druck (45 cm Quecksilbersäule) durchzuführen. J. Koch

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung organischer Säuren im Wein empfehlen P. Flesch und D. Jerchel[4] die Anwendung von Papierchromatographie und Ionenaustausch. Zunächst wird der *Gesamtsäuregehalt* wie üblich titrimetrisch festgestellt. Zur Orientierung wird dann die *qualitative Zusammensetzung der Säuren* papierchromatographisch ermittelt mit 40, 80 und 120 μl Wein (absteigend

[1] Analyt. Chemistry **27**, 2021 (1955). Univ. Syracuse N. Y. (USA).

[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1955**, 977—981, 1009—1012. Chem. Landesuntersuchungsanstalt, Stuttgart.

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 479—483 (1955). C. S. I. C. Madrid (Spanien).

[4] Dtsch. Weinbau, Beiheft „Wein-Wissenschaft", **9**, Nr. 2, 20 Seiten (1955). Univ. Mainz u. Max-Planck-Inst. f. mediz. Forsch. Heidelberg.

mit n-Butanol/Ameisensäure/Wasser, 10 : 2 : 3, Papiersorte Sch. & Sch. 2043b Gl oder 2045b M). Als Sprühmittel dient Bromphenolblau oder eine 0,005%ige alkoholische Acridinlösung, wobei die Säureflecke unter der UV-Lampe mit hellgelber Fluorescenz auf blauem Grund erscheinen. — Vor der papierchromatographischen Auftrennung *zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure* werden 50 ml Wein 3mal hintereinander mit je 8 g Amberlite IR 120 (aktiviert bzw. regeneriert mit 150 ml 7%iger Salzsäure) geschüttelt und auf $^1/_4$ des Ausgangsvolumens eingeengt. Die einzelnen Säuren werden in Leitchromatogrammen identifiziert. — Die *Milchsäure* kann im wäßrigen Eluat entweder colorimetrisch mit Guajacol/Schwefelsäure nach G. Denigès[1] oder titrimetrisch bestimmt werden. *Colorimetrie.* 0,1—0,5 ml Wein, punkt- oder strichförmig aufgetragen, werden chromatographiert, das wäßrige Eluat (0,5 ml) im Reagensglas unter Eiskühlung tropfenweise mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt, etwa 10mal durchgeschüttelt, 10 min auf dem Wasserbad im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen in Eiswasser mit 0,07 ml Guajacollösung (4 Tropfen einer Lösung von 800 mg in 20 ml 96%igem Alkohol) versetzt. Es wird nochmals wie oben durchgeschüttelt und nach 30 min im Pulfrich-Stufenphotometer [Küvette $d = 1$ cm, Filter S 53 (grün) oder L 3 (blau)] colorimetriert. Die Empfindlichkeit beträgt bis zu 10 μg je Fleck, der Fehler $\pm$ 10%. Bis zu 480 μg Bernsteinsäure stören nicht. *Titration.* 0,3—0,5 ml Wein werden strichförmig auf 2 Bahnen von etwa 8 cm Breite (2 cm Abstand) auf einen Filtrierpapierstreifen gebracht (Sch. & Sch. 2043b M und 2043b M Gl) und chromatographiert. Die Hälfte des Chromatogramms dient (mit Acridinlösung entwickelt) als Leitchromatogramm. Der entsprechende Milchsäurefleck wird aus der anderen Hälfte ausgeschnitten, in einem Titrierkolben mit 25 ml alkalifreiem destilliertem Wasser zur Vertreibung des CO_2 kurz aufgekocht, bei 70—80° C mit einem Überschuß an 0,01 n KOH-Lösung versetzt, nochmals erhitzt und mit 0,01 n Salzsäure (Phenolphthalein als Indicator) zurücktitriert; Fehler $\pm$ 5%. — Der *Äpfelsäuregehalt* wird aus der Fleckgröße im Chromatogramm ermittelt. Als Ausgangsmenge dienen 0,08 ml Wein strichförmig (4,5 cm) aufgetragen. Der Flächeninhalt in Quadratzentimeter ist linear proportional dem Logarithmus der Stoffmenge. Der Fehler beträgt $\pm$ 10 bis 15% für 50—150 μg je Fleck. Sind mehr als 2 g/l Äpfelsäure vorhanden, so kann diese direkt mit 0,01 n KOH-Lösung wie bei Milchsäure titriert werden. — Die *Citronensäure* wird fluorimetrisch im wäßrigen Eluat bestimmt. Es werden dieselben Ausgangsmengen angewendet wie bei der Colorimetrie. Das Papier muß frei von fluorescenzlöschenden Stoffen sein (Sch. & Sch. 2043b Gl). Das Eluat (15 ml) wird mit 0,5 ml (bei d-Weinsäure mit 0,6 ml) einer alkoholischen Acridinlösung (1,24 mg/ml) versetzt. Die entstehende blaugrüne bis grüne Fluorescenz kann sofort im Pulfrich-Stufenphotometer mit Fluorescenzmeßaufsatz [Vergleichsglas C (grün), Filter L2 (grüngelb)] Küvette $d = 0{,}498$ cm gemessen werden. Die Empfindlichkeit beträgt bis zu 30 μg je Fleck, der Fehler $\pm$ 10%. — Die *Bernsteinsäure* wird nach demselben Verfahren ermittelt. — Eine quantitative *Weinsäurebestimmung* mittels Titration oder nach der Fleckgröße zur Stoffgehaltsbestimmung (siehe Äpfelsäure) wird nur in Abwesenheit von Phosphorsäure empfohlen. Ist Phosphorsäure zugegen, so deckt sich meistens einer der beiden Flecken mit demjenigen der Weinsäure. Diese muß daher durch einen vollständigen Ionenaustausch (Amberlite IR 45 und Amberlite IR 120) von der Phosphorsäure getrennt und die ausgetauschte Lösung entsalzt werden. Diese Arbeitsweise ist umständlich und mit Substanzverlusten verbunden. Beim Vergleich der beschriebenen quantitativen Bestimmungsmethoden mit den übrigen in der Literatur bekannten Verfahren stellen Verff. fest, daß das

[1] Diese Z. **50**, 189 (1911).

Verfahren von J. Koch und G. Bretthauer[1] für die Milchsäurebestimmung, sowie das Kaliumbitartratverfahren für die Weinsäurebestimmung den quantitativen papierchromatographischen Methoden mindestens gleichzusetzen sind.

G. Bretthauer

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Weinen gibt E. Bohm[2] eine vereinfachte Vorschrift an, die für geeignet erachtet wird, die amtliche Vorschrift zu ersetzen. In einem besonderen 300 ml-Erlenmeyer mit einem Spezialeinsatz[3] (Abb. 1), der Wasserdampfentwickler und Destillationskolben zugleich ist, werden 6 ml Wein durch das Pipettenrohr eingefüllt. In den eigentlichen Erlenmeyer bringt man so viel Wasser, daß der Wasserspiegel über dem Weinspiegel steht. Man erhitzt und destilliert 60 ml Destillat ab (als Kühler dient der Kühler, der normalerweise zur Alkoholdestillation benutzt wird). Das Destillat wird zum Sieden erhitzt und mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert. Der Verbrauch an Millilitern 0,1 n Natronlauge ergibt die Menge flüchtiger Säure in Gramm je Liter berechnet als Essigsäure.

J. Koch

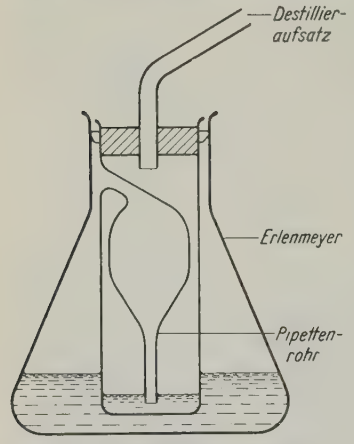


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein nach Bohm

Über die Bestimmung verschiedener Zucker in diätetischen Lebensmitteln diskutieren H. Hadorn und H. Suter[4]. Die Verff. empfehlen eine biochemische Trennung nach F. T. van Voorst[5] und eine anschließende Bestimmung der Zucker nach H. Hadorn und T. v. Fellenberg[6] oder komplexometrisch nach M. Potterat und H. Eschmann[7]. — *Arbeitsweise.* Bei Kraftnährmitteln werden 2 g Substanz in einem 100 ml-Meßkolben mit 80 ml heißem Wasser versetzt und umgeschüttelt (bei stärkehaltigen Kindernährmitteln werden 4 g mit warmem Wasser von 50° C 10—15 min digeriert). Nach dem Abkühlen fügt man jeweils 1 ml Carrez-Lösung I und II und 3 ml Phosphatlösung (10%ige Lösung von $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$) zu, ergänzt zur Marke und filtriert durch ein Faltenfilter ab. Die ersten 5—10 ml werden verworfen. Malzextraktlösungen brauchen vor der Vergärung nicht geklärt zu werden. Hier kommt eine 2%ige wäßrige Lösung zur Anwendung. Je 20 ml des Filtrats werden in 3 ausgedämpften 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml Hefewasser versetzt, einige Bimssteime und etwas Stearinsäure zugegeben und die Kolben auf dem Sandbad bis zu 5—10 ml vorsichtig sterilisiert. Dann werden die Kolben wie folgt beimpft: zur Lactosebestimmung mit Saccharomyces cerevisiae, zur Maltosebe-

[1] Diese Z. **132**, 346 (1951).

[2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 286—287 (1955). Öff. Unters.-Amt Hanau.

[3] Der Apparat ist durch die Firma C. Bachfeld, Frankfurt a. M., Kaiserstraße, zu beziehen.

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 341—355 (1955). Lab. VSK, Basel.

[5] Anal. chim. Acta **2**, 813 (1948); vgl. diese Z. **137**, 50 (1952/53).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **36**, 359 (1945); vgl. diese Z. **137**, 50 (1952/53).

[7] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 312 (1954); Zucker u. Süßwaren-Wirtsch. **8**, 46 (1955); vgl. diese Z. **150**, 40 (1956)

stimmung mit candida pseudotropicalis und zur Dextrinbestimmung mit einer Mischung beider Hefen. Man bebrütet über 48 Std bei 30° C und kocht anschließend nach Zusatz von 10 ml Wasser auf. Zur Klärung werden in einem Meßkolben (bei Malzextrakt kommt ein 100 ml-Meßkolben, bei Kraftnährmitteln und Kindermehl kommen 50 ml-Meßkolben zur Anwendung) jeweils 0,5 ml CARREZ-Lösung I und II und 4 ml 0,1 n Natronlauge hinzugefügt und nach Auffüllen zur Marke filtriert. Die ersten 5 ml werden verworfen. Zur Zuckerbestimmung kommen nach dem Verfahren von POTTERAT und ESCHMANN 10 ml, nach HADORN und VON FELLENBERG 5 bzw. 10 ml zur Anwendung. Bei der Berechnung des Gehaltes an Lactose und Maltose wird das Reduktionsvermögen der Dextrine in Abzug gebracht, nachdem vorher die Titrationswerte in Lactose bzw. Maltose umgerechnet wurden. Zur Bestimmung der Dextrine werden 25 ml Filtrat aus Gärversuch III in einem 50 ml Meßkolben mit 3 ml 25%iger Salzsäure versetzt und 1½ Std im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 4 n Natronlauge gegen Methylorange neutralisiert und auf 50 ml ergänzt. 10 ml der Lösung dienen zur Glucosebestimmung nach POTTERAT und ESCHMANN. Die Verff. konnten mit beiden Methoden übereinstimmende Werte erhalten. Als Fehlergrenze wird bei reiner Zuckerlösung ± 2% angegeben.

DORIS HEILIGMANN

Aureomycin, Chlortetracyclin und Oxytetracyclin in Nahrungsmitteln lassen sich nach A. V. STIFFEY und W. L. WILLIAMS[1] papierchromatographisch isolieren — *Ausführung.* Man stellt aus 10 g der Analysensubstanz nach der Methode von J. E. GRADY und W. L. WILLIAMS[2] mit angesäuertem Aceton 50 ml, für quantitative Bestimmungen 200 ml Extrakt her. Je 0,01 ml dieser Auszüge von 3 verschiedenen Nahrungsmittelproben bringt man auf einen 10×46 cm großen Streifen Eaton & Dikeman Nr. 613-Papier (oder ein anderes brauchbares Papier), der vorher in eine Phosphatpufferlösung von p_H 3 (siehe unten) getaucht und getrocknet wurde. Die Entwicklung erfolgt nach der absteigenden Technik mit wassergesättigtem n-Butanol in mit Dämpfen dieses Lösungsmittels gesättigter Atmosphäre (durch Einhängen einiger damit getränkter Papierstreifen). Sie ist bei 24—28° C nach etwa 16 Std beendet. Für die Bioautographie der Antibiotica-Flecken benutzt man Kulturen von Bacillus cereus (American Type Culture Collection Nr. 10702) unter folgender Modifizierung des Verfahrens von GRADY und WILLIAMS[2]: 6 g Pepton, 4 g Trypticase, 3 g Hefeextrakt und 1,5 g Rindfleischextrakt werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst und in diesem Substrat die Bakterienkultur zur Entwicklung gebracht. Nach Zusatz von 1% Agar gießt man die Flüssigkeit auf Glasplatten, kühlt 1 Std bei 4° C, legt dann das getrocknete Papierchromatogramm auf die Plattenkultur und bebrütet 24 Std bei 20—25° C. Die Lage der Antibiotica-Flecken läßt sich auf der Agarplatte durch die Unterbrechung der Bakterienentwicklung erkennen. — Phosphatpufferlösung p_H 3: 41,4 g KH_2PO_4 werden in 900 ml dest. Wasser gelöst, mit H_3PO_4 auf p_H 3 angesäuert und mit dest. Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

K. SÖLLNER

Zum Nachweis von fettlöslichen Teerfarbstoffen in Lebensmitteln beschreibt W. LINDBERG[3] eine Methode, bei der der Farbstoff nach Extraktion papierchromatographisch mit Hilfe von imprägniertem Papier nachgewiesen wird. — *Arbeitsweise.* Zur Imprägnierung des Papiers wird Papier Schl. & Sch. 2043b oder Whatman Nr. 1 (19×26 cm) in eine Mischung von Paraffinum liquidum und Benzin (10 : 90) eingetaucht und an der Luft getrocknet. 10—30 g Öl oder geschmolzenes Fett

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 870—874 (1955). Amer. Cyanamid Co., Lederle Labs., Pearl River, N. Y. (USA).

[2] Antibiotics and Chemotherapy **3**, 158 (1953).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. **103**, 1—14 (1956). Univ. Oslo (Norwegen).

werden in 60 ml Petroläther gelöst und die Farbstoffe extrahiert durch Ausschütteln mit 15 ml einer Mischung von 20 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser, die mit Eisessig auf 100 ml aufgefüllt wird. Nach Trennung wird die wäßrige Schicht sofort in eine Lösung von Wasser, 25%iger Natronlauge und Äther (25 : 5 : 35) gegeben. Nach Ausschütteln wird die wäßrige Schicht sofort abgelassen. Zur Reinigung des Ätherextraktes wird 3mal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen und der Rückstand nach Verjagen des Äthers in 25 ml 96%igem Alkohol gelöst. Nach dem Verseifen durch 10 min langes Erhitzen mit 2 ml 50%iger Kalilauge gibt man 25 ml 50%igen Äthylalkohol und 75 ml Wasser zu und extrahiert mit 25 ml Äther, ggf. unter Zusatz von 3 ml Eisessig. Der Ätherextrakt wird zunächst durch Behandeln mit 35 ml Wasser, einer Mischung von 30 ml Wasser und 5 ml 0,5 m Bariumacetatlösung und dann noch zweimal mit je 35 ml Wasser gereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum wird der Rückstand in $^1/_4$—$^1/_2$ ml Essigsäureäthylester gelöst und die Lösung wie unten beschrieben chromatographiert. Die Fett-Petrolätherlösung wird nach der ersten Säureextraktion noch einer zweiten unterworfen, bei der die Ausschüttelung mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure, Wasser und Eisessig (40: 10 : 90) erfolgt. Nach 10 min wird die wäßrige Schicht in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 80 ml 25%iger Natronlauge und 80 ml Wasser versetzt und mit 50 ml Äther extrahiert. Der durch 3maliges Waschen mit jeweils 50 ml Wasser gereinigte Ätherextrakt wird wie oben beschrieben weiter behandelt. Zur Chromatographie werden 3—10 μg in 3 cm Abstand aufgetragen. Man arbeitet nach der aufsteigenden Methode mit einem Gemisch von Methanol : Essigsäure : Wasser (80 : 5 : 15) als Lösungsmittel. Zur Identifizierung wird Tüpfeln mit Säure oder Alkalien empfohlen.

Doris Heiligmann

Zur Bestimmung von ätherischen Ölen aus Citrusfrüchten ist es nach W. Pilnik[1] unbedingt notwendig, die Wasserdampfdestillation so durchzuführen, daß ein vollständiges Überdestillieren gewährleistet ist. Nur in diesem Falle ergeben sich reproduzierbare Resultate. Die Destillation, die mit 850 ml Wasser aus einem 2 l-Rundkolben vorgenommen wird, wird erst dann abgebrochen, wenn keinerlei Öl mehr überdestilliert. Zur Untersuchung der jeweiligen Öle in den einzelnen Fraktionen dient eine Bestimmung des Aldehydgehaltes (der als Prozente Decylaldehyd für Orangen und Grapefruits und als Prozente Citral für Citronen angegeben wird), ferner eine Messung der optischen Rotation, bei der der Drehwinkel im Na-Licht bei 20 °C unter Verwendung von 100 mm Schichtdicke gemessen wird.

Doris Heiligmann

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. *Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium,* Band 4, Schiedsanalysen, Ausgewählte Verfahren für Schiedsanalysen und kontradiktorische Untersuchungen. VI, 168 Seiten mit 23 Abbildungen. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1955. Preis Ganzleinen 22,— DM.

Nach einführenden Bemerkungen, bei denen besonders die Ausführungen über Fehlerverteilung und die Einführung des Wertes c zur Festlegung der zulässigen Abweichungen der Ergebnisse der aufgeführten Schiedsmethoden hervorzuheben

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 229—232 (1955). Citrus Products Res. Lab. Rehovot (Israel).

sind, ist der Hauptteil des Bandes der ausführlichen Beschreibung der Analysenverfahren gewidmet. Die Gliederung in die Untersuchung nichtmetallischer Stoffe und in die Untersuchung metallischer Stoffe, letztere mit den Teilen A Roheisen und Stahl und B Ferrolegierungen und Desoxydationsmittel, erleichtert den Gebrauch. Es sind nur die Bestimmungsverfahren für solche Stoffe aufgenommen, die auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens Ursache einer Schiedsanalyse werden können. Infolge der wirtschaftlichen Bedeutung einer Schiedsanalyse sind die aufgenommenen Methoden lediglich nach Gesichtspunkten hinsichtlich der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Ergebnisse ausgewählt. Meist ist für jede Schiedsbestimmung nur eine verbindliche Methode angegeben; nur in Einzelfällen sind mehrere Verfahren aufgenommen. Die einzelnen Vorschriften gliedern sich in Anwendungsbereiche des Verfahrens, zulässige Abweichung der Ergebnisse, Sonderlösungen, Ausführung des Verfahrens und gegebenenfalls Änderung bei Anwesenheit störender Bestandteile. Die Beschreibung ist bis in Einzelheiten ausführlich und verringert so Unsicherheiten bei der Durchführung an sich gleicher Methoden durch verschiedene Analytiker. Neu und besonders wertvoll ist der zu jeder Arbeitsvorschrift angegebene, vom absoluten Gehalt und der Anzahl der Bestimmungen abhängige Wert c, der die zulässige Abweichung der Ergebnisse angibt. (Die zulässige Abweichung bei der Bestimmung des Molybdäns S. 104 scheint recht hoch. Der Ref.) Für den Schiedschemiker wäre begrüßenswert, wenn die in der Einführung des Bandes geforderte Bekanntgabe ungewöhnlicher Zusammensetzung der Probe auch in der Praxis tatsächlich durchgeführt würde. Ob sich allerdings die Forderung nach Zurückweisung nicht analysengerechten Materials durch den Schiedschemiker in der Praxis realisieren läßt, erscheint zweifelhaft. Bei Durchsicht des Bandes überrascht die geringe Verbreitung photometrischer Methoden zur Schiedsanalyse.

Dem vorliegenden Band, der nicht nur dem Schiedsanalytiker bestens empfohlen werden kann, ist infolge seiner grundlegenden Bedeutung weiteste Verbreitung zu wünschen[1]. W. Schneider

Wasser. I.-M. Ladenbauer, J. Korkisch und F. Hecht[2] bestimmen *Gallium* vor allem *in Mineralien und Erdölwässern* mit Hilfe der Azofarbstoffe Solochromrot und Solochromschwarz[3] fluorimetrisch. Der Einfluß des p_H-Wertes, der Farbstoffkonzentration, der Temperatur und der Zeit auf die Fluorescenzintensität werden untersucht. Es existieren optimale Farbstoffkonzentrationen für jede Galliumkonzentration. Sie liegen zwischen 0,05 und 0,2 ml der äthanolischen Lösungen von Solochromrot (0,075%ig) und Solochromschwarz (0,05%ig) für 1—10 μg Gallium. Die Proben werden zunächst zur Anreicherung des Galliums wie früher beschrieben, mit Äther extrahiert[4]. Hierauf folgt eine papierchromatographische Trennung oder eine solche mit Ionenaustauscher. Dann werden die bei Bestrahlung mit UV-Licht entstehenden Rotfluorescenzen mit Solochromrot in wäßriger acetatgepufferter Lösung (p_H 4,7) und mit Solochromschwarz in amylalkoholischer Lösung gemessen. Als Fluorimeter diente das von Kipp en Zonen, Delft, Holland, mit direkter Galvanometerablesung. Es sind so 0,1—8 μg Gallium in 10 ml Lösung mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmbar. J. Eisenbrand

---

[1] Im Text zu den Zeichnungen auf Seite 67 und Seite 71 muß es statt C_2O_3—H_2SO_4 heißen CrO_3 — H_2SO_4.

[2] Mikrochim Acta (Wien) **1955**, 1076—1085. II. Chem. Univ. Lab. Wien.

[3] Imperial Chemical Industries, Blackley, Manchester (England).

[4] Bradacs, L. K., F. Feigl und F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 269; vgl. diese Z. **145**, 207 (1955).

Die Kjeldahl-Ultramikromethode zur Stickstoffbestimmung (organischer Stickstoff und Ammoniak) nach E. J. Boell und S. C. Shen[1] hat J. R. Vallentyne[2] mit Erfolg für die *Wasseranalyse* verwenden können. In 1 bis 3 ml des Probewassers ließen sich 1,25 μg Stickstoff, welcher als Ammoniak vorlag, mit einer Genauigkeit von 2% bestimmen. — *Ausführung.* Man mischt 2 ml Probewasser in einem Pyrexglasröhrchen der Abmessungen 14 × 100 mm mit 60 μl einer Reagenslösung, die in 100 ml 50%iger Schwefelsäure je 1 g Kupfersulfat, Kaliumsulfat und Selendioxyd enthält. Als Blindbestimmung fügt man zu völlig stickstofffreiem Wasser in einem anderen Gefäß ebenfalls 60 μl der Reagenslösung. Man kann bei der Blindbestimmung das stickstofffreie Wasser ohne Einfluß auf das Ergebnis auch weglassen. In einem mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gefüllten Vakuumexsiccator wird aus beiden Gefäßen bei 30 mm Hg-Säule das Wasser entfernt. Nach 2 Tagen erhitzt man beide Röhrchen 3 Std lang auf dem Sandbad bis zum Sieden der Schwefelsäure, läßt abkühlen und verdünnt jeweils mit 100 μl ammoniakfreiem Wasser. Man überführt 100 μl in einen Destillationskolben und fügt unter Eiskühlung 100 μl gesättigte Natronlauge hinzu. Sofort bringt man 70 μl 0,005 n Schwefelsäure, die 0,03% Bromkresolgrün enthält, in die Auffangsvertiefung des bei Boell und Shen[1] beschriebenen Destillationskolbens, befestigt den Kolben auf einer Aluminiumplatte von 25 cm Durchmesser, die auf 38° C erhitzt und 40 min lang mit einer Geschwindigkeit von 30 Umdrehungen je Minute bewegt wird. Hierauf titriert man die Auffangssäure mit 0,005 n Natronlauge auf die Färbung, die eine 0,02%ige Bromkresolgrünlösung zeigt, die auf p_H 4,6 gepuffert ist. K. Brodersen

Der in Wasser gelöste Sauerstoff kann nach M. Tanaka[3] colorimetrisch bestimmt werden durch seine oxydierende Wirkung auf eine farblose Lösung von Mangan(I)-formaldoxim, wobei die entsprechende, rotgefärbte Verbindung des zweiwertigen Mangans entsteht. Die Lösung des Mangan(I)-formaldoxims erhält man durch Reduktion der Mangan(II)-verbindung mit Zinkstaub. 2 g Hydroxylammoniumchlorid und 1 ml 35%ige Formaldehydlösung verdünnt man mit 50 ml Wasser, gibt 10 ml dieser Lösung und 10 ml einer äquivalenten Lösung von Mangansulfat zu 200 ml Wasser, versetzt anschließend mit soviel 4 n Ammoniak, bis eben eine rotorange Färbung auftritt und verdünnt auf 250 ml. 50 ml dieser Lösung läßt man dann durch einen Reduktor mit Zinkpulver fließen, bringt die farblose Lösung unter Ausschluß von Luft in die Meßküvette, gibt 5 ml der Probelösung hinzu, mischt und mißt nach 5 min bei 475 mμ die Farbintensität. Eisen(II), Nitrat, Nitrit und organische Verbindungen stören nicht. — Geeignete Geräte (Küvette, Reduktor, Pipette) werden im Original eingehend beschrieben. G. Denk

Zur spektralphotometrischen Bestimmung sehr kleiner Jodgehalte in natürlichen Wässern — 0,2—5 μg/l — nach vorangehender Anreicherung schlagen K. Sugawara, T. Koyama und K. Terada[4] folgendes Verfahren vor: Jod wird als Silberjodid gefällt, wobei gleichzeitig abgeschiedenes Silberchlorid als Sammler dient. Aus dem Niederschlag wird Jod bei p_H 2,8 mit Brom oxydativ gelöst und in Jodat übergeführt. Dieses wird nach Verkochen überschüssigen Broms und Reduktion von unterbromiger Säure mittels Natriumsulfit in Gegenwart von Stärke mit Cadmiumjodid zu freiem Jod umgesetzt. Die Blaufärbung der resultierenden Jodstärke-Additionsverbindung erreicht bei p_H 2,8 innerhalb 15 min, bei höheren

[1] Exp. Cell. Res. **7**, 147 (1954).
[2] Analyst (London) **80**, 841—842 (1955). Univ. Kingston, Ontario (Canada).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1048—1056. Univ. Nagoya (Japan).
[4] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 494—497 (1955). Univ. Nagoya (Japan).

p_H-Werten viel langsamer ihre volle Intensität. Die nach Einstellung des p_H-Wertes auf 4,2 im Absorptionsmaximum bei 580 mμ gemessenen Extinktionen bleiben wenigstens 2 Std lang konstant. Sie folgen dem Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 0—120 μg J_2/25 ml. Sie hängen aber von der jeweils verwendeten Stärke ab und nehmen überdies oberhalb 20° C mit steigender Temperatur rasch ab; im Temperaturintervall von 10—20° C treten keine merklichen Abweichungen auf. Die Bestimmung wird durch große Überschüsse von Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat nicht gestört. In Gegenwart eines etwa 10000fachen Chloridüberschusses beträgt der Meßfehler ungefähr $\pm$3—5%. — *Arbeitsweise.* Eine Wasserprobe von 3—5 l filtriert man durch einen mit heißer 3 n Salzsäure und Wasser gereinigten Wattepfropf, stellt ihren Chloridgehalt durch Zusatz jodfreier 0,1 n Natriumchloridlösung auf etwa 15 mg Cl^-/l ein und fügt unter lebhaftem Rühren eine äquivalente Menge 0,1 n Silbernitratlösung hinzu. Nach vollständiger Fällung versetzt man mit 3 n Schwefelsäure (1 ml je Liter Lösung) und läßt etwa 20 Std im Dunkeln stehen. Dann saugt man die überstehende Flüssigkeit ab und sammelt den Niederschlag in einem 50 ml-Becherglas. Dazu gibt man 2 ml 0,1 n Natriumchloridlösung und 10 ml einer mit Brom gesättigten Acetatpufferlösung (1000 Vol 0,5 n Essigsäure + 20 Vol 0,5 n Natriumacetat), verdünnt mit Wasser auf 25 ml und läßt zur Oxydation des Jodids eine Stunde lang unter gelegentlichem Rühren bei Temperaturen $< 20°$ C stehen. Nun vertreibt man das überschüssige Brom durch Erhitzen auf dem Wasserbad, filtriert nach Abkühlung durch ein feinporiges Filter und wäscht mit wenig Wasser. Filtrat und Waschflüssigkeit erhitzt man nochmals bis zur völligen Entfärbung; nach Abkühlung reduziert man etwa vorhandene unterbromige Säure mit 0,2 ml 1%iger Natriumsulfitlösung. Danach oxydiert man noch einmal während 30 min mit 10 ml bromgesättigtem Acetatpuffer ($T < 20°$ C), engt dann auf dem Wasserbad auf etwa 10 ml ein. Die abgekühlte Lösung überführt man in einen 25 ml-Meßkolben aus braunem Glas, verdünnt auf 20 ml, gibt 1 ml einer 0,5%igen, zentrifugierten (3000 U/min, 10 min Dauer) und filtrierten Stärkelösung hinzu und kühlt 5 min lang unter fließendem Wasser. Dann versetzt man die Lösung mit 1 ml einer ausgekochten, 5%igen Cadmiumjodidlösung, schüttelt und läßt 15 min lang zur vollständigen Farbentwicklung stehen. Nun stellt man den p_H-Wert mit 0,3 ml 25%iger Natriumacetatlösung auf 4,2, füllt bis zur Marke auf und mißt die Extinktion der Lösung bei 580 mμ. Die Jodkonzentration entnimmt man einer Eichkurve, zu deren Aufstellung die gleiche Stärkelösung benutzt wurde.

H. Specker

Spuren von Benzolhexachlorid (BHC) in Leitungswasser und Abwässern lassen sich nach W. Hancock und E. Q. Laws[1] mit Hilfe der Methode von M. S. Schechter und I. Hornstein[2] bestimmen, die allerdings in verschiedenen Punkten abgeändert wird. Um die Verwendung von organischen Extraktionsmitteln zu umgehen, die vielfach Benzol oder Benzolderivate enthalten und dadurch starke Störungen verursachen, wird das BHC dem Wasser durch Tierkohle entzogen. 1 g davon vermag die gesamte Menge BHC zu absorbieren, die in 100—5000 ml Wasser gelöst sein kann. Um das der Tierkohle nach der Filtration anhaftende Wasser auszuschalten, wird dem Reaktionsgemisch Essigsäureanhydrid zugesetzt. Statt der Originalapparatur wird eine wesentlich einfachere empfohlen, die die Nitriersäure nicht warm werden läßt, die Reaktionsdauer auf 1 Std herabsetzt und konstante Ausbeuten an m-Dinitrobenzol gibt. Es ist möglich, 1 Teil BHC in 10^9 Teilen Wasser zu bestimmen. — Der Adsorptionsapparat ist ein zylindrisches Gefäß, das unten in ein wesentlich engeres Rohr übergeht. Mit einem Schliff kann an dieses noch ein Rohr mit Hahn angesetzt werden. In das Rohr oberhalb des

[1] Analyst (London) **80**, 665—674 (1955). Government Lab., London.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 544 (1952); vgl. diese Z. **139**, 307 (1953).

Schliffes bringt man einen Wattepfropfen, darauf wird 1 g Aktivkohle (mit konz. Salzsäure ausgekocht, gewaschen, getrocknet und 1 Std im geschlossenen Tiegel auf 900° C erhitzt) geschlämmt, wobei Einschleppen von Luftblasen zu vermeiden ist. Oben auf die Säule von Aktivkohle kommt wiederum ein kleiner Wattepfropf. Nachdem das zu untersuchende Wasser die Säule passiert hat, saugt man diese möglichst trocken und bringt sie zusammen mit der Watte in den Reaktionskolben der Apparatur. Diese besteht nur aus 150 ml-Rundkolben, Rückflußkühler und doppelt rechtwinklig abwärtsführendem Rohr, das am abgeschrägten Ende eine Sinterglasplatte trägt und in ein Reagensglas mit der Nitriersäure taucht. Im Reaktionsgemisch wird die Essigsäure durch 10 ml einer Mischung gleicher Volumina Essigsäure-Essigsäureanhydrid ersetzt. Das Gemisch aus m-Dinitrobenzol, Kalilauge und Methyläthylketon wird statt 1 min 45 min geschüttelt, dann zentrifugiert und so in die Küvette gegossen, daß sich an deren Boden eine kleine Menge der Kalilauge befindet. Für einen colorimetrischen Vergleich (statt der Extinktionsmessung bei 565 mμ) können als Standard Lösungen von Alizarin in wäßrigem Äthanol bei p_H 12,5—13,5 genommen werden. W. Fischer

Über den Nachweis und die Bestimmung von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen in Industrieabwässern von Gaswerken berichten Ph. Wedgwood und R. L. Cooper[1]. Es wird im wesentlichen das bereits früher beschriebene[2] Analysenverfahren angewendet. 100—1000 ml Abwasser (das 10% KOH enthalten soll) werden wiederholt mit Chloroform geschüttelt. Das Chloroform wird 3mal mit Alkali und 1mal mit Wasser geschüttelt, dann das basische Material 3mal mit verdünnter Schwefelsäure (D 1,27) und zuletzt wieder mit Wasser behandelt. Die Chloroformlösung wird über ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter von Wassertröpfchen abfiltriert und dann sorgfältig zur Trockne gedampft. Man nimmt mit warmem Cyclohexan auf, dampft wieder ein, nimmt nochmals mit Cyclohexan auf und läßt die Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule laufen. Aus dem Chromatogramm konnte spektralphotometrisch Pyren, Fluoranthen, 1,2-Benzanthron, Chrysen, Perylen, 1,2-Benzpyren, 3,4-Benzpyren, Anthanthren und einige andere Verbindungen, dagegen nicht Anthracen nachgewiesen werden. Analysen von 100—500 ml entölten carburierten Wassergas-Betriebsanlagenausflüssen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und ergaben folgende Kohlenwasserstoffe: Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren, Fluoren, Anthracen, Pyren, Fluoranthen, Perylen, 1,2-Benzpyren, 3,4-Benzpyren, Anthanthren, 1,12-Benzperylen, und einige nicht identifizierte. H. Pohl

Über die Giftigkeit von Abwässern gegenüber Fischen berichtet D. W. M. Herbert[3]. Da von industriellen Abwässern der Gehalt an toxischen Stoffen häufig nicht genau bekannt ist, kann man mit Verdünnungen dieser Abwässer die Toxicität an lebenden Fischen laboratoriumsmäßig ermitteln. Allerdings ist es im allgemeinen schwierig, auf Grund von Laboratoriumsergebnissen die wahren Verhältnisse ermitteln zu wollen, wie sie in einem mit Abwässern verunreinigten Fluß vorliegen. Auch die einem steten Wechsel unterliegenden physikalischen Bedingungen eines Flusses lassen sich in einem Standardversuch nur schwer reproduzieren. — Für den Fischbestand sind Umweltbedingungen wie Temperatur, p_H-Wert und Konzentration an gelöstem Sauerstoff von großer Bedeutung. Eine für den Fischbestand an sich harmlose Veränderung dieser Faktoren kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Giftstoffen bereits gefährlich werden, da z. B. bei steigender Temperatur die Toxi-

[1] Analyst (London) **80**, 652—655 (1955). Eastern Gas Board, Watford (England).

[2] Wedgwood, Ph., and R. L. Cooper: Analyst (London) **78**, 170 (1953); **79**, 163 (1954); vgl. diese Z. **141**, 293 (1954); **144**, 210 (1955).

[3] Analyst **80**, 896—898 (1955). Water Pollution Res. Lab., Stevenage, Herts.

cität der meisten Gifte zunimmt. So wirken *Ammoniak* und *Cyanide* bei einer Konzentration an gelöstem Sauerstoff von nur 50% stärker toxisch als bei einer Sauerstoffkonzentration von 100% des Luftsättigungswertes. Ein Abfall des p_H-Wertes vermindert dagegen die toxischen Eigenschaften von Ammoniak infolge Bildung der viel weniger giftigen NH_4^+-Ionen. Während *Kohlendioxyd* bei einer Konzentration von etwa 30 ppm die Giftigkeit von Ammoniak gegenüber Forellen durch Erniedrigung des p_H-Wertes des Flußwassers herabsetzt, wirken 60 ppm Kohlendioxyd auf diese Fischart bei einem an sich noch nicht tödlich wirkenden Sauerstoffmangel bereits schädigend. Die Toxicität von Kohlendioxyd verringert sich mit der Erhöhung der Konzentration an gelöstem Sauerstoff; das Vorhandensein von nichtionisiertem Ammoniak steigert die Empfindlichkeit von Forellen gegenüber niedrigen Sauerstoffkonzentrationen. B. Schühlein

Die Bestimmung von Acetat in galvanischen Zinkbädern führen T. H. Whitehead und H. W. Wright[1] nach Abtrennung des Acetats colorimetrisch durch. 50 ml Lösung und 5 ml 85%ige Phosphorsäure werden aus einer Kjeldahl-Flasche so lange in einen Claisen-Kolben destilliert, bis 105°C erreicht sind. Nach Zugabe von 50 ml Wasser aus einem Tropftrichter wird nochmals bis zum Erreichen dieser Temperatur destilliert. Aus dem Claisen-Kolben, in dem sich 5 ml 85%ige Phosphorsäure und zur Fällung etwa mit überdestillierter Schwefelsäure 50 ml gesättigte $BaCl_2$-Lösung befinden, erfolgt in gleicher Weise eine doppelte Destillation. Im Destillat wird nun mit Hilfe eines Beckman-p_H-Gerätes und 7,5 n Ammoniaklösung bei 20° C genau p_H 8,0 eingestellt. Dann wird mit Wasser von 20° C auf 250 ml aufgefüllt. 5 ml 5%ige $La(NO_3)_3$-Lösung werden nun mit 3 ml Jodlösung (1,2692 g J in 500 ml 95%igem Alkohol) und 5 ml des Destillats versetzt und mit 7,5 n Ammoniaklösung auf p_H 9 eingestellt. Man läßt zur Entwicklung des blauen Jod-Lanthanacetatkomplexes 5 min stehen und füllt dann mit einer Pufferlösung auf 100 ml auf. Als Pufferlösung dient eine 0,27%ige NH_4Cl-Lösung, deren p_H-Wert durch 7,5 n Ammoniaklösung auf 9 eingestellt ist. Die Lichtabsorption wird bei 600—625 mμ (Absorptionsmaximum) gemessen. Da das Lambert-Beersche Gesetz nicht ganz erfüllt ist, muß eine Eichkurve zur Auswertung der gemessenen Absorptionswerte aufgestellt werden. Durch die beschriebenen Destillationen wird die bei der colorimetrischen Bestimmung störende Wirkung vom Sulfat und dem beim Zerfall der Glucose entstehenden Furfurol beseitigt. Die Fehlergrenze beträgt 10%.
Hildegard Pluskal

Die Untersuchung von Kohlen mit Hilfe der UR-Spektroskopie findet zunehmend Eingang in die Chemie der Kohle. R. A. Friedel und J. A. Queiser[2] untersuchten die UR-Spektren (2—15 μ) mehrerer Kohlen mit unterschiedlichem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und verglichen diese sowie Verkokungs- und Folgeprodukte mit den Spektren von Holzkohlen, Asphaltenen usw. Die Proben wurden durchweg in Nujolaufschlämmung untersucht, einzelne auch in KBr-Tabletten, als Dünnschliffe oder als aufgeschmolzene Schichten (Doppelstrahlspektrometer Perkin-Elmer-Modell 21). Störungen durch Absorptionsbanden von Kohlenasche (Kaolinit) wurden berücksichtigt. — Das typische Spektrum einer bitumösen Kohle (Anthraxylon, Vitrit, Pittsburgh) wird folgendermaßen gedeutet: Eine OH-Bande bei 3,0 μ weist auf assoziierte, vermutlich phenolische Hydroxylgruppen hin, die geringe Intensität der CH_3-Bande 7,25 μ und der C-C-Kettenschwingung 13,5—14,0 μ läßt auf nur kleine Gehalte an Alkylseitenketten schließen. Die starke CH_2-Deformationsbande 6,9 μ wird dementsprechend naphthenischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen CH_2-Gruppen zugeordnet. Drei charakte-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1834—1835 (1955). Univ. Athens, Georgia (USA).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 22—30 (1956). Bur. of Mines, Bruceton, Pa. (USA).

ristische langwellige Banden (11,6; 12,25; 13,29 μ) geben die Stellung der Substituenten bzw. der Ringverzweigungen der aromatischen Ringe an (vorwiegend Orthosubstitution). Die Verff. sind der Ansicht, daß diese vorwiegend benzenoider Natur sind, sie sehen keine Veranlassung zur Annahme mehrkerniger kondensierter aromatischer Systeme. Ergebnisse spektroskopischer und chemischer Untersuchungen von Kohleverarbeitungsprodukten werden zum Beweis herangezogen. Die intensivste Bande des Spektrums (6,19 μ) wird konjugierten Carbonylgruppen in Chinonstruktur zugeschrieben, deren Absorption durch H-Brückenbindungen in diese Frequenzlage verschoben sein soll, eine breite Bande bei 8,0 μ wird der Phenoxygruppierung — zum Teil in heterocyclischer Anordnung — zugeordnet. — Die Spektren von Kohlen verschiedener Provenienz, aber mit gleichem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen unterscheiden sich nur in den Intensitätsverhältnissen, nicht aber in der Frequenzlage der Absorptionsbanden. Beim Übergang zu kohlenstoffreicheren Kohlen verschwindet die 8,0 μ-Bande (Phenoxystrukturen), der Gehalt an o-substituierten Aromaten (Hydroaromaten) nimmt zu. Das Spektrum der bei der Hydrierung (400 –450° C) von Kohle erhaltenen Asphaltene entspricht fast völlig dem der untersuchten bituminösen Kohlen, mit Ausnahme des geringeren Sauerstoffgehaltes. Andererseits wird das Spektrum des Anthraxylons nur wenig durch katalytische Hydrierung verändert; offenbar erfolgt nur eine Stabilisierung durch Absättigung der freien Radikale und ungesättigter Stellen. Petroleumasphalt und Gilsonit ergeben ähnliche Spektren, jedoch mit abnehmendem aromatischem Charakter. Der Vergleich mit Verkohlungsprodukten von Zucker oder Cellulose zeigt, daß erst die Verkohlung bei 250° C, gegebenenfalls unter hydrierenden Bedingungen, kohleähnliche Spektren liefert, Cellulosekohle (400° C) zeigt keinen Unterschied mehr zum Anthraxylon. — Die Untersuchung der Vakuumdestillationsrückstände von Kohle ergibt nur eine geringfügige Strukturveränderung der Rückstände bis 300—370° C, darüber (490° C) nimmt die Intensität der C-O-(8,0 μ) und O-H-(3,0 μ) Banden ab, die Bande 6,19 μ bleibt jedoch nahezu unverändert. Im kurzwelligen Teil des Spektrums nimmt die Untergrundabsorption erheblich zu, da mit steigender Graphitisierung das Bandenspektrum der π-Elektronen zu längeren Wellenlängen verschoben wird, gleichzeitig nimmt auch die Intensität aller Schwingungsbanden zu. Die Verff. schließen aus der Unveränderthеit der aromatischen C-H-Deformtionsschwingungen (11—13 μ), daß bei der thermischen Zersetzung keine Bildung von mehrkernigen aromatischen Systemen erfolgt, sondern unmittelbar ein graphitähnliches Skelett gebildet wird. H. Specker

Über eine Methode zur rationellen Analyse des mineralischen Bestandteiles der Braunkohle berichtet I. A. Chrizman[1]. Die Braunkohlenprobe wird verascht, und zwar empfiehlt sich eine rasche Veraschung (Einbringen in einen Muffelofen der auf 800 $\pm$ 25° C vorerhitzt ist). Die Aschenanalyse wird sodann nach einer Methodik durchgeführt, die bei Stadnikow (Analyse und Untersuchung der Kohlen, 1936, russisch) beschrieben ist. Außerdem wird je ein wäßriger und ein Salzsäureauszug der Braunkohle angefertigt und gesondert analysiert. An 2 Beispielen (hoher und geringer Aschegehalt) wird sodann gezeigt, wie die Analysenergebnisse zu Schlüssen über den Bestand an Mineralien in der ursprünglichen Braunkohle führen. A. v. Wilpert

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 373—377 (1955) [Russisch]. Süd-Uraler geol. Verwalt., Ufa.

Namen- und Sachverzeichnis zum 152. Band

Namenverzeichnis

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung)

Abd El-Wahab, M. F., siehe Barakat, M. Z.
Abdine, H., siehe Flaschka, H.
Adams, R. N., siehe Reilley, C. N.
Agarwal, R. P., siehe Taimni, I. K.
Agrawal, K. C., siehe Verma, M. R.
Alexander, J. A., siehe Melpolder, F. W.
Allen, N., und Furman, N. H. Triphenylzinnfluorid bei der quantitativen Bestimmung von Fluor 4
Allen, R. R. Bestimmung des Sättigungsgrades organischer Verbindungen 300
Almássy, Gy., Nagy, Z., und Straub, J. Colorimetrische Mikrobestimmung von Uran mittels Morin 364
Amick, R. M. siehe Parsons, J. S.
Amiel, J., Dupuy, P., und Nortz, M. Isolierung von Anthocyanen 219
Amin, A. M., siehe Tourky, A. R.
Aravamudan, G., siehe Rao, G. Gopala
MacArdle, B. Mikrobestimmung von Citronensäure 380
v. Arnim, K., siehe Grassmann, W.
Arthur, P., und Donahue, J. F. Darstellung von Titan(III)-lösungen 363
Astrup, T., Olsen, E., und Stage, A. Bestimmung von γ-Aminobuttersäure 223
Atkinson, H. J., siehe Sowden, F. J.
Ayres, G. H., und Meyer, A. S. Bestimmung von Platin 372
Ayres, G. H., Tuffly, B. L., und Forrester, J. S. Bestimmung von Rhodium und von Platin 368. — Siehe auch Meyer, A. S.
Azim, S. M. A., und Rehman, A. Potentiometrische Titration von Quecksilber(I)-chlorid, Antimon(III)-chlorid, Arsen(III)-oxyd und Zinn(II)-chlorid mit Kaliumjodat 280

Bacarella, A. L., Dever, D. F., und Grunwald, E. Absorption organischer Dämpfe durch wasserfreies Magnesiumperchlorat 298
Bacher, F. A., Boley, A. E., und Shonk, C. E. Bestimmung von Vitamin B_{12} nach der Tracer-Methode 227
Bacon, C. W., siehe Garner, W. W.
Baggesgaard-Rasmunssen, H. Morphinbestimmung mit Nitrit 316
Bagshawe, B., und Pill, A. L. Bestimmung von Schwefel im Stahl 237
Bakács-Polgár, E., siehe Szekeres, L.
Balakrishnan, S., siehe Giri, K. V.
Baljet, H. Pikrinsäuremethode zur Bestimmung von Digitoxin 314
Ballczo, H., und Doppler, G. Erdalkalianalyse. II. Teil. Trennung und Bestimmung unter Zuhilfenahme des Fällungsaustausches und der Komplexbildung durch Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) 321 (Or.)
Ballczo, H., und Schiffner, H., Eine neue gravimetrische Fluorbestimmung. Die Zweiphasenfällung mit Triphenylzinnchlorid 3 (Or)
Banerjee, S., siehe Majumdar, A. K.
Banes, D. Nachweis und Bestimmung von Reserpin in pharmazeutischen Zubereitungen 317
Banks, Ch. V., und Edwards, R. E. Trennung von Thorium und Aluminium 281
Banks, Ch. V., und Hooker, D. T. Gravimetrische Bestimmung von Nikkel und Palladium 370
Banks, R. E., Cuthbertson, F., und Musgrave, W. K. R. Bestimmung von Fluor, Chlor und Stickstoff in organischen Verbindungen 295
Barakat, M. Z., Abd El-Wahab, M. F., und El-Sadr, M. M. Titrimetrische Bestimmung von Vitamin C 227
Bardin, M. B., und Ljalikov, Ju. S. Polarographische Bestimmung von Platin 371
Barnes jr., L., und Molinini, L., J. Rasche Bestimmung von Acetylenwasserstoff 301
Barnett, A. J. G., und Smith, K. D. Papierelektrophoretische Trennung geradkettiger gesättigter Fettsäuren 374
Barrollier, J. Ninhydrinreagens für Papierchromatogramme 440
Bartz, K. W., siehe Hamerman, D.

Baumann, F., und Blaedel, W. J. Elution chromatographischer Säulen 439
Bawden, A. T., siehe Foulk, C. W.
Beamish, F. E., siehe Westland, A. D.
Beck, M. T., und Ébrév, P. Papierchromatographie von Aminosäuren 396
Becker, H.-D., siehe Scheffer, F.
Behre, A. Nachweis von Fischbotulismus 222
Belcher, R., Farr, J. P. G., und Randles, J. E. B. Fällung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in der qualitativen Analyse 445
Belcher, R., Fildes, J. E., und Macdonald, A. G. Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen 294
Belcher, R., Macdonald, A. M. G., und Nutten, A. J. Titration von Chlor mit Quecksilbercyanidlösung 295
Belcher, R., und Tatlow, J. C. Aufschluß von fluorhaltigen organischen Substanzen 294
Bell, F. K., und Krantz, J. C. Bestimmung von Digitoxin nach Baljet 314
Bell, R. N. Bestimmung von Pyrophosphat 66
Bergerman, J., und Elliot, J. S. Colorimetrische Bestimmung von Oxalsäure 378
Bergner, K. G., und Meyer, H. Weinanalyse im Apothekerlaboratorium 454
Berkhout, H. W. Über die Bestimmung von Kalium als Perchlorat in Mischdüngern 248 [Or]
Berntsson, S. Spektrophotometrische Bestimmung von Brenztraubensäure 377
Bertrand, P., siehe Blanc, P.
Bhattacharya, S. C., siehe Sogani, N. C.
Bhattacharya, S. N., und Ghose, A. Reaktion von Formaldehyd und Leukomethylenblau 373
Blaedel, W. J., siehe Baumann, F.
Blake, G. G. Zonendetektor für Papierchromatographie und -Elektrophorese 440
Blanc, P., Bertrand, P., und Liandier, L. Nephelometrische Bestimmung von Sulfat 361
Blum, J. J. Trennung von Orthophosphaten und organischen Phosphaten 287
Bobowski, E., siehe Johannsen, W.
Bocquet, G., und Pâris, R. A. Darstellung und Eigenschaften von 2-Phenyloxin 447
Bode, H. Diäthyldithiocarbaminat als Reagens 259, 362
Bodor, E., siehe Erdey, L.
Böger, G. Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffeaufgüssen 222
Boell, E. J., und Shen, S. C. Bestimmung von organischem Stickstoff und Ammoniak 460
Bohm, E. Bestimmung flüchtiger Säuren im Wein 456
Boley, A. E., siehe Bacher, F. A.
Boltz, D. F., siehe Lisicki, N. M., sowie Lundquist, R.
Bone, A. D., siehe Weil-Malherbe, H.
Bonnand, O., und Thiery, J.-P. Nachweis der Abstammung von Fleisch in Wurstwaren mit Hilfe eines Antiserums 222
Bose, M., und Chowdhury, D. M. Analytisch wichtige Komplexe von Thorium 286
v. Both, J., siehe v. Issekutz, B.
Boucher, E. G., siehe Kenyon, W. C.
Bowden, C. H., MacLagan, N. F., und Wilkinson, J. H. Bestimmung von jodhaltigen Aminosäuren 400
Bower, C. A., und Truog, E. Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Bodenproben 391
Bowling, J. D., siehe Garner, W. W.
Bozsai, I. Titration von Antimon in Bunt- und Weißmetall mit Kaliumdichromat 231
Bradacs, L. K., Feigl, F., und Hecht, F. Anreicherung von Gallium 459
Brady, L. Spurenbestimmung von Kohlenoxysulfid 389
Brandt, W. W., siehe Wise, W. M.
Brealey, L., siehe Stross, P. S.
Bretthauer, G., siehe Koch, J.
Brettner, P., siehe Röscheisen, E.
Breyhan, Th. Eine Mikromethode zur Stickstoffbestimmung 412 [Or]
Briner, E., siehe Dallwigk, E.
Brite, D. W. Flammenphotometrische Bestimmung von organisch gebundenem Phosphor 291
Britske, E. V., und Dragunow, S. S. Bestimmung von Pyrophosphat 65
Brooks, L. S., siehe Runge, E. F.
Brooks, S. C., siehe Cunningham, B.
Bro-Rasmussen, F., Hjarde, W., und Porotnikoff, O. Trennung der

vitamin A-aktiven Substanzen in Kabeljauleberölen 224. — Siehe auch Morton, R. A.
Brown, D. E., siehe Garner, W. W.
Brown, K. D., siehe Helbert, J. R.
Bryan, F. R., siehe Runge, E. F.
Bryant, J. M., siehe Wendlandt, W. W.
Buděšínský, B. Bestimmung organischer Basen als Jodowismutate 299. — Bestimmung von 8-Oxychinolin und Derivaten 387
Büchi, J., und Soliva, M. Trennung von Antihistaminica und Lokalanaesthetica 318
Burns, E. A., siehe Purdy, W. C.
Burow, F. H., siehe Lichtenfels, D. H.
Burtt, B. P., siehe Gordon, L.
Buscarons, F., Marín, J., und Claver, J. Nachweis von Alkoholen 296
Buzás, I., siehe Erdey, L.

Caldas, A., siehe Feigl, F.
Caley, E. R., und Oviatt, Ch. D. Analyse der Lösungsrückstände von Silberlegierungen 232
de Campos Salcedo, M., siehe Mareca Cortes, J.
Cantoni, A., Feldman, J., und Orchin, M. Trennung von Fluoranthen und Chrysen 382
McCarley, J. E., siehe Kenyon, W. C.
Carlton, J. K., siehe leRosen, A. L.
Carney, A. L., siehe Lowen, J.
Carson, W. N. Apparatur für coulometrische Bestimmungen 298
Carter, H. E., und Dickman, S. R. Störungen der Analyse von Aminosäuren durch Polyphenole 400
Cason, J., und Gillies, G. A. Chromatographie von Fettsäuren an Holzkohle 373
McCauley, C. A., und Gresham, W. J. Deadstop-Titrationsmethode 437
Cerletti, P., und Siliprandi, N. Trennung und Bestimmung von Flavinen 386
Chakrabartty, H. C., und Sen, S. P. Trennung von Indolderivaten 387
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Handbuch für das Eisenhüttenwesen Bd. 4. Schiedsanalysen 458 [L]
Chowdhury, D. M., siehe Bose, M.
Chrétien, P. E., Nipper, H. A., und Piwowarski, E. Lösemethode mit Brom-Schwefelkohlenstoff 233
Christian, J. E., siehe Wuggatzer, W. L.
Chrizman, I. A. Analyse des mineralischen Bestandteils von Braunkohle 454
Čičmancová, siehe Šaršúnová, M.
Cífka, J., Malát, M., und Suk, V. Komplexometrische Bestimmung von Wismut und Thorium mit Brenzcatechinviolett als Indicator 288
Číhalík, J., und Kudrnovská-Pavlíková, E. Amperometrische Bestimmung von Blei und Cadmium 283
Clark, R. H., siehe Peel, E. W.
Clark, R. O., siehe Snyder, R. E.
Clark, W. Halogenbestimmung 293
Claver, J., siehe Buscarons, F.
Cluley, H. J. Phenylfluoronreagens auf Germanium 188
Cobb, J. C., siehe Zenchelsky, S. T.
Cogbill, E. C., und Kirkland, J. J. Potentiometrische Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen 293
Collison, H. A., siehe Sendroy jr., J.
Colmant, R. P. P. Probe auf aromatische Verbindungen 385
McConnell, W. B., siehe Wiseblatt, L.
Conway, E. J. Bestimmung von Oxyaminosäuren 399
Cooke, G. M., und Jameson, B. G. Laboratoriumsdestillationsapparat 452
Cooke, W. D., siehe Furman, N. H.
Cooper, R. L., siehe Wedgwood, Ph.
Correale, P. Bestimmung von 5-Oxindolessigsäure 387
Cortes, J. M., siehe Mareca Cortes, J.
Covington, A. K., und Prue, J. E. Präzisionsmessungen mit der Glaselektrode 434, 435
McCowen, J. L., siehe Fawcett, E. W.
McCoy, T. C., siehe West, Ph. W.
Crestfield, A. M. Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft bei Titrationen 448
Critchfield, F. E., siehe Hall, J. L.
Cruse, K., und Nettesheim, G. Zur elektrochemischen Schnellanalyse des Aluminiums in Aluminatlaugen 19 [Or]
Cundiff, R. H., und Markunas, P. C. Bestimmung von Nicotin, Nornicotin und der Gesamtalkaloide im Tabak 317
Cunningham, B., Kirk, P. L., und Brooks, S. C. Halogenbestimmung 293

Cuthbertson, F., siehe Banks, R. E.

Daess, A. M., siehe Issa, I. M.
Dallwigk, E., und Briner, E. Ultrarot-Absorptionsspektren von Ozoniden 301
Damaschke, K., und Winkelmann, D. Kontinuierliche Bestimmung von Wasserstoffperoxyd 275
De, A. K., siehe Rulfs, Ch. L.
Delépine, M. Diäthyldithiocarbaminat als Reagens 259
Denigès, G. Colorimetrische Bestimmung von Milchsäure 455
Denk, G., Dunkel, R., und Keller, C. Fällung und Bestimmung von Strontium als sekundärem Phosphat 31 [Or]
Desbaumes, P., siehe Deshusses, J.
Deshmukh, G. S., und Joshi, M. K. Bestimmung von Uran 363
Deshusses, J., und Desbaumes, P. Nachweis von fettlöslichen Farbstoffen 221. — Nachweis der Farbstoffe in Schuhputzmitteln 395. — Identifizierung von Farbstoffen in kosmetischen Präparaten 395, 396. — Bestimmung von Perchloräthylen in Früchten 219
Dever, D. F., siehe Bacarella, A. L.
Dewald, W., und Schmidt, H. Bestimmung von Pyrophosphat 66
Dey, A. K., siehe Mukherji, A. K.
Dickman, S. R., siehe Carter, H. E.
Diemair, W., Janecke, H., und Ragab, M. H. H. Kritische Überprüfung der papierchromatographischen l-Ascorbinsäure-Bestimmungsmethoden 36 [Or]
Dijkstra, G., Keppler, J. G., und Schols, J. A. Gaschromatographische Trennungen von Fettsäureestern, aliphatischen Alkoholen und Aldehyden 216
Division of Analytical Chemistry Halbmikrobestimmung von Alkoxygruppen 303
Dixon, J. P. Mikrobestimmung von Stickstoff in organischer Substanz 290
Doležal, J., und Hofmann, P. Oscillopolarographische Bestimmung von Pb und Cd in Zink und seinen Salzen 232
Doll, W., siehe Specker, H.
Donahue, J. F., siehe Arthur, P.
Doppler, G., und Patzak, R. Die Bestimmung von Chrom(III)-salzen mit Komplexon III (EDTA) 45 [Or]. — Siehe auch Ballczo, H.
Dose, K., siehe Pfleiderer, G.
Doty, D. M., siehe Martin, J. B.
Dowdall, J. P., Sinkinson, D. V., und Stretch, H. Apparatur für Hochfrequenztitrationen 300
Dragunow, S. S., siehe Britske, E. V.
Duff, M. A., siehe West, Ph. W.
Dunkel, R., siehe Denk, G.
Dupuy, P., und Puisais, J. Bestimmung von Anthocyanfarbstoffen in Trauben und Wein 218. — Siehe auch Amiel, J.

Ebel, J.-P., und Mitarb. Papierchromatographische Trennung von Phosphaten 287
Ébrév, P., siehe Beck, M. T.
Edwards, J. W., siehe Milner, G. W. C.
Edwards, R. E., siehe Banks, Ch. V.
Eegriwe, E. Farbreaktion von Aluminium mit Eriochromcyanin 54
Ehrlich-Rogozinsky, S., siehe Kirsten, W.
Eichlin, D. W., siehe Siggia, S.
Ellestad, R. B., und Horstman, E. L. Flammenphotometrische Bestimmung von Lithium in Silicaten 238
Elliot, C., und Robinson, J. W. Bestimmung von Aluminium in Kohlenstoffstählen 235
Elliot, J. S., siehe Bergerman, J.
Ellms, J. W., und Hauser, S. J. Chlorbestimmung in Wasser 113
El-Sadr, M. M., siehe Barakat, M. Z.
Elving, P. J., und Olson, E. C. Bestimmung von Ti, Zr und Hf 285
Elving, P. J., und Tang, C. S. Bestimmung von Trichloressigsäure 376. — Siehe auch Rulfs, Ch. L.
Erdey, L., Bodor, E., und Buzás, I. Ascorbinometrische Bestimmung von Vanadat-Ion 358
Erdey, L., und Buzás, I. Ascorbinometrische Bestimmung von Quecksilber(II) 279
Erdey, L., Buzás, I., und Bodor, E. Ascorbinometrische Bestimmung von Vanadium 358
Erdey, L., und Szabadváry, F. Colorimetrische Jodbestimmung mit Variaminblau 366
Erdey, L., Vigh, K., und Bodor, E. Titration von Vanadium(V) mit Eisen(II) und Variaminblau als Indicator 358. — Siehe auch Rády, G.

Eschmann, H. Genauigkeit der Bestimmung der diastatischen Kraft in Malz und Gerste 220. — Siehe auch Potterat, M.
Eswaranarayana, N., und Rao, Bh. S. V. Raghava Untersuchung von Thoriumoxinaten 365

MacFadyen, D. A., siehe van Slyke, D. D.
Fairhall, L. T., siehe Webster, S. H.
Farah, M. Y., siehe Flaschka, H.
McFarlane, W. D., und Guest, G. H. Bestimmung von Oxyprolin 398
Farr, J. P. G., siehe Belcher, R.
Fawcett, E. W., und McCowen, J. L. Molekulardestillation 453
Feigl, F. Tüpfelreaktionen zur Prüfung von Filterpapieren 52 [Or]. — Siehe auch Bradacs, L. K.
Feigl, F., und Caldas, A. Tüpfelnachweis für Cyanid-Ionen 283. — Analytische Verwertung der Demaskierung von Cyanoferrat(II) 442.
Feigl, F., Gentil, V., und Marins, J. E. R. Tüpfelnachweis von Chloranil 385
Feigl, F., und Hainberger, L. Nachweis von Dicyan 304. — Nachweis von o-Phenolen 297
Feigl, F., und Moscovici, R. Wirkung von Schwefelsäure bei Farbreaktionen organischer Verbindungen 297
Feigl, F., und Neto, C. C. Nachweis von Guanidin, seinen Derivaten und von Oxamid 378
Feigl, F., und Stark, C. Organische Tüpfelanalyse 296. — Nachweis von elementarem Schwefel 360
Feldman, J., siehe Cantoni, A.
v. Fellenberg, T., siehe Hadorn, H.
Fett, E. R., siehe Malmstadt, H. V.
Fiala, L., siehe Přibil, R.
Fianda, F., und Nagel, K. Chlorierung von versilberten Platinelektroden 435
Fildes, J. E., siehe Belcher, R.
Fincke, H., und Thaler, H. Rohfaserbestimmung 218
Fischbach, H., siehe Levine, J.
Fischer, E., siehe Wieland, Th.
Fischer, J., und Kraft, G. Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. IV. Mitteilung. Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure 56 [Or]
Fischer, L., siehe Hoffmann, K.
Fischer, W., siehe Mannchen, W.
Fisher, Ch. Darstellung und Messung künstlicher Radioelemente 213
Flaschka, H., und Abdine, H. Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider 77 [Or]
Flaschka, H., und Farah, M. Y. Eine neue, hochselektive Methode zur photometrischen Bestimmung des Zirkoniums 401 [Or]
Flaschka, H., und Sadek, F. Nachweis von Zirkonium 401
Fleck, S. A., siehe Lichtenfels, D. H.
Flesch, P., und Jerchel, D. Bestimmung organischer Säuren im Wein 454
Flodin, P., und Porath, J. Trennung von Flavinen an Cellulosesäulen 386
Fogg, H., siehe Rice, A.
de Ford, D. D. Überblick über die coulometrischen Titrationen 437
Ford, J. J., siehe Fritz, J. S.
la Forge, F. B., siehe Schechter, M. S.
Forrester, J. S., siehe Ayres, G. H.
Foulk, C. W., und Bawden, A. T. Dead-stop-Verfahren 115
Francová, V., siehe Hais, I. M.
Freeman, S. K. Ultrarotspektralphotometrische Bestimmung von Allethrin 393
Fresco, J. R., und Warner, R. C. Bestimmung von Uracil und Thymin 388
Freytag, H. Die Pyridinring-Spaltung als analytisches Prinzip 86 [Or]
Friedel, H., siehe Gassner, K.
Friedel, R. A., und Queiser, J. A. UR-spektroskopische Untersuchung von Kohlen 463
Fritz, J. S., und Ford, J. J. Komplexometrische Bestimmung von Thorium 281
Fuchs, L., siehe Pöhm, M.
Funasaka, W., Kavane, M., Kojima, T., und Matsuda, Y. Abtrennung des Fluor-Ions von störenden Ionen 365
Funk, G. L., siehe Johnson, J. B.
Furman, N. H., Cooke, W. D., und Reilley, C. N. Gefäß für coulometrische Titrationen 438. — Siehe auch Allen, N., sowie Reilley, C. N.

Gädeke, H. Bestimmung von Natriumalginat 298
Galesloot, T. E. Nachweis von Penicillin in Milch und Molkereiprodukten 221

Garner, W. W., Bacon, C. W., Bowling, J. D., und Brown, D. E. Bestimmung der Alkaloide im Tabak 317
Gasparič, J., Petránek, J., und Večeřa, M. Trennung und Identifizierung von Benzidin und seinen Isomeren 385
Gassner, K. Aluminiumbestimmung mit 8-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen, Calcium und Phosphorsäure 417 [Or]
Gassner, K., und Friedel, H. Turbidimetrische Sulfatbestimmung in Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen 420 [Or]
Geilmann, W., und Neeb, R. Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen von Platinmetallen. I. Neue colorimetrische Bestimmungsverfahren für Osmium und Ruthenium 96 [Or]
Gentil, V., siehe Feigl, F.
Gentile, P. S., siehe Watt, G. W.
Gerber, A. B., und Miles, F. T. Bestimmung von Pyrophosphat 66
Gerhardt, G. E., Lawrence, H. C., und Parsons, J. S. Gerät für coulometrische Präzisionstitrationen 437
Ghose, A., siehe Bhattacharya, S. N.
Gibson jr., J. A., siehe Hall, J. L.
Gillies, G. A., siehe Cason, J.
Ginsburg, L., und Gordon, L. Zwischenstück für Filtrationen unter Unterdruck in den Meßkolben 454
Giordani, M., Ippoliti, P., und Scarano, E. Apparat zur Analyse von Letternmetall 234
Giri, K. V., und Balakrishnan, S. Bestimmung von Thiamin und Riboflavin in Multivitaminpräparaten 225
Glemser, O., siehe Ziegler, M.
Gleu, K., und Schwab, R. Diäthyldithiocarbaminat als Reagens 259
Goebel, E. H., siehe Heinze, R. E.
Götte, H., und Theis, G. Radiometrische Analyse von Verbindungen, die radioaktiven Schwefel enthalten 434
Gordon, L., Peterson, J. I., und Burtt, B. P. Mitfällung von Thallium(I)-chlorid mit Silberchlorid aus homogener Lösung 447. — Siehe auch Ginsburg, L., sowie Willard, H. H.
Gotô, H., und Ikeda, Sh. Mikrobestimmung von Kupfer 276
Gotô, H., und Kakita, Y. Mikrobestimmung von Tellur 362. — Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten 240. — Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl 237
Gottlieb, O. R. Gasometrische Titrationen 449
Grady, J. E., und Williams, W. L. Bestimmung von Antibiotica in Lebensmitteln 457
Grant, E. W., und Kennedy, E. E. Bestimmung und Trennung von Protoveratrin 315
Grassmann, W., und v. Arnim, K. Bestimmung von Prolin 398
Grassmann, W., Hannig, K., und Plöckl, M. Bestimmung der Aminosäurezusammensetzung in Eiweißhydrolysaten 397
Green, N., siehe Schechter, M. S.
Gresham, W. J., siehe McCauley, C. A.
Griffiths, J. H., und Phillips, C. S. G. Gaschromatographie 215
Grimaldi, F. S., siehe Levine, H.
Gross, D. Papierelektrophoretische Analyse von Polyalkoholen 379. — Papierelektrophorese von Oligosacchariden 382
Grubhofer, N., und Schleith, L. Chromatographische Trennung von Harnstoff und seinen Derivaten 375
Gruehn, R., siehe Schäfer, H.
Grützner, R., siehe Hintermaier, A.
Grunwald, E., siehe Bacarella, A. L.
Grunze, H., und Thilo, E. Papierchromatographische Trennung von Phosphaten 287
Guest, G. H., siehe McFarlane, W. D.
Gusev, S. I., Kumov, V. I., und Stroganova, A. M. Gravimetrisch-volumetrische Bestimmung von Magnesium 278

Hackman, R. H., und Lazarus, M. Papierchromatographische Trennung von Aminosäuregemischen 396
Hadorn, H., und von Fellenberg, T. Bestimmung von Zuckern 456
Hadorn, H., und Suter, H. Bestimmung von Zuckern in diätetischen Lebensmitteln 456
Hainberger, L., siehe Feigl, F.
Hais, I. M., Macek, K., und Francová, V. Papierchromatographie und Ionophorese von Chloramphenicol 310
Hall, J. L., Oscillator 439
Hall, J. L., und Gibson jr., J. A. Hochfrequenztitrationen mit Dimethylglyoxim 213

Hall, J. L., Gibson jr., J. A., Phillips, H. O., und Critchfield, F. E. Titrationen mit Dimethylglyoxim mit Kristalloscillator 213
Hall, J. L., Gibson jr., J. A., Phillips, H. O., und Wilkinson, P. R. Konduktometrische Titrationen mit Dimethylglyoxim 213
Hall, R. D., Harris, G., und MacWilliam, I. C. Bestimmung von Stärke in Gerste und Malz 220
Hamerman, D., Bartz, K. W., und Reife, A. Papierchromatographische Trennung von Zuckergemischen 381
Hamlin, A. G. Bürette mit Vorratsgefäß für luftempfindliche Flüssigkeiten 452
Hamm, R. E., und Withrow, C. D. Polarographische Bestimmung von Nitrat 286
Hancock, W., und Laws, E. Q. Bestimmung von Benzolhexachlorid in Leitungswasser und Abwasser 461
Hannig, K., siehe Grassmann, W.
Hara, R., siehe Nakano, K.
Hardy, C. J., siehe Pollard, F. H.
Hardy, T. L., Holland, D. O., und Nayler, J. H. C. Papierchromatographische Trennung von Aminosäuren 398
Harkins, W. D., siehe Mulliken, R. S.
Harrington, W. O., siehe Mullins, W. R.
Harris, D. A. Mikrobiologische Methoden zur Bestimmung von Antibioticis, Vitaminen und Aminosäuren 310
Harris, G., siehe Hall, R. D.
Hart, H., siehe Spliethoff, W. L.
Hartkamp, H., und Specker, H. Papierchromatographische Kationentrennung. I. Die Trennung der Erdalkalichloride im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran-Wasser-Salzsäure 107 [Or]
Hauser, S. J., siehe Ellms, J. W.
Hayashi, M., siehe Shichiji, S.
Headridge, J. B., siehe Magee, R. J.
Hecht, F., siehe Bradacs, L. K., sowie Ladenbauer, I.-M., und Stipanits, P.
Heimann, W., Strohecker, R., und Matt, F. Bestimmung von Ascorbinsäure 228
Heinze, R. E., und Goebel, E. H. Asphaltbestimmung 194
Helbert, J. R., und Brown, K. D. Bestimmung von Methylpentosen und Ketohexosen nach der Anthronmethode 381
McHenry, J. R., siehe Holtzinger, K. R.
Herbert, D. W. M. Giftigkeit von Abwässern gegenüber Fischen 462
v. Hevesy, G., und Paneth, F. A. Radiometrische Analyse 434
Hickman, K. C. D. Molekulardestillation 382
Hill, R., und Jones, A. G. Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 393
Hiller, A., siehe van Slyke, D. D.
Hintermaier, A., und Grützner, R. Direkte Bestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen 291
Hirayama, O., siehe Inouye, Y.
Hirose, Y., siehe Kiba, T.
Hirsjärvi, V. P., Rohfaserbestimmung 162
Hjarde, W. Bestimmung von Vitamin A 225. — Siehe auch Bro-Rasmussen, F.
Hoffmann, K., und Fischer, L. Registrierung von Wasser in Folien und organischen Flüssigkeiten 390
Hofmann, P., siehe Doležal, J.
Holland, D. O., siehe Hardy, T. L.
Hollingshead, R. G. W. Reaktionen von Metall-Ionen mit 7-Allyl-8-oxychinolin und 7-Allyl-8-oxy-5-nitrosochinolin 448
Holluta, J., und Meissner, H. Die jodometrische Dead-stop-Chlorbestimmung und die Chlorcolorimetrie in der Wasserchemie 112 [Or]
Holt, B. D. Mikrobestimmung von Kohlenstoff in Metallen 230
Holtz, F., Pfennigsdorf, G., und Ponsold, W. Bestimmung von Vitamin D 229
Holtzinger, K. R., McHenry, J. R., und Rhodes, D. W. Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Bodenproben 391
Holubek, J. Morphinbestimmung in Mohnkapseln 316
Holzbecher, Z. Nachweis von Aluminium mit Salicyliden-o-aminophenol 280
Hooker, D. T., siehe Banks, Ch. V.
Horák, F., siehe Vach, S.
Hornstein, I., siehe Schechter, M. S.
Horstman, E. L., siehe Ellestad, R. B.
Howton, D. R. Trennung verschieden stark bromierter Fettsäurester 375

Hrdý, O., Jung, Z., und Šlouf, A. Trennung und Bestimmung von Digitalisglucosiden 312
Hunter, J. A., siehe Miller, C. C.

Ikeda, N., Argentometrische Bestimmung von Chlorid 365
Ikeda, Sh., siehe Gotô, H.
Inglis, A. S. Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen 294
Inouye, Y., Noda, M., und Hirayama, O. Papierchromatographie ungesättigter Fettsäureester 374
Ippoliti, P., und Scarano, E. Bestimmung von Sb, Pb und Sn in Letternmetall 234. — Siehe auch Giordani, M.
Issa, I. M., und Daess, A. M. Titration von Eisen- und Kupferlösungen mit Wolfram(V)-lösung 367
Issa, I. M., und Issa, R. M. Bestimmung von Blei, Selen, Tellur und Chrom 284. — Bestimmung von Blei und Thallium in Erzen und Legierungen 230. — Siehe auch Tourky, A. R.
Issa, R. M., siehe Issa, I. M.
v. Issekutz, B., und v. Both, J. Glucosebestimmung nach Hagedorn und Jensen 382
Iwamoto, R. T., siehe Lingane, J. J.

Jacimirskij, K. B. Kinetische Methoden in der qualitativen Analyse 447. — Reaktion von Eisen(III) mit Thiosulfat 447
James, A. T., und Martin, A. J. P. Methodik und Übersicht der Gaschromatographie 216, 441, 442
James, C., siehe Rice, A.
James, D. H., und Phillips, C. S. G. Chromatographie von Gasen und Dämpfen 214. — Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Cyclohexan und Benzol an Kohle bei 77 und 100° C 215
James, J. A., und Richards, D. H. Bestimmung von Phosphor in Silicium 233
Jameson, B. G., siehe Cooke, G. M.
Janák, J. Verwendung von Zeolithen in der Gaschromatographie 217
Janecke, H., siehe Diemair, W.
Janz, G. J., und Taniguchi, N. Versilberte Platinelektrode 435
Jean, G. N., siehe Rosenblatt, D. H.
Jeller, R. Mikrocoulometer 438
Jensen, F. W., und Parrack, A. L. Hochfrequenztitrationen 300
Jensen, K. B. Fluorimetrische Bestimmung von Gitoxin 312
Jensen, K. B., und Tennöe, K. Trennung und Erkennung der Herzglucoside und Aglucone von Digitalis lanata 313
Jenšovský, L. Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff mittels der Fujiwara-Reaktion 305
Jentzsch, D. Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. VIII. Mitteilung. Zusammenfassung der allgemeinen Arbeitsprinzipien 134 [Or]
Jerchel, D., siehe Flesch, P.
Johannsen, W., Bobowski, E., und Wehber, P. Komplexometrische Bestimmung von Aluminium 280
Johl, R. G., siehe Mader, W. J.
Johnson, F. E., siehe Whetsel, K. B.
Johnson, J. B., und Funk, G. L. Bestimmung des Anhydridgehaltes von Carbonsäuren 374
Johnson, L. D., McNabb, W. M., und Wagner, E. C. Bestimmung von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure nebeneinander 384
Jonas, G.-Z., siehe Sandermann, W.
Jones, A. G., siehe Hill, R.
Joshi, M. K., A Thiocyanate-Ceriometric Determination of Silver and Copper 355 [Or]. — Siehe auch Deshmukh, G. S.
Jung, Z., siehe Hrdý, O.
Jungkunz, R., siehe Pritzker, J.

Kajiyama, R., siehe Yana, M.
Kakita, Y., siehe Gotô, H.
Kashima, J., und Mutaguchi, M. Flammenphotometrische Bestimmung von Aluminium 280
Kawane, M., siehe Funasaka, M.
Keller, C., siehe Denk, G.
Kelley, M. T., siehe Shults II, W. D.
Kennedy, E. E., siehe Grant, E. W.
Kenyon, W. C., McCarley, J. E., Boucher, E. G., Robinson, A. E., und Wiebe, A. K. Spektralphotometrische Prüfung von chromatographischen Eluaten 439
Keppler, J. G., siehe Dijkstra, G.
Keulemans, A. I. M., Kwantes, A., und Zaal, P. Gaschromatographische Trennung niederer Kohlenwasserstoffe von Aromaten und Oxyverbindungen 216

Kevei, E., Kiszel, M., und Simek, M. Polarographische Bestimmung von Riboflavin und Thiamin in Lebensmitteln 225
Kiba, T., Ohashi, S., Takagi, T., und Hirose, Y. Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen 289
Kieselbach, R. Dead-stop-Endpunktsindicator 437
Kimoto, K., siehe Takahashi, T.
Kinnunen, J., und Merikanto, B. Bestimmung von Al, Pb und Zn in Bronze oder Messing 231
Kirk, P. L., siehe Cunningham, B.
Kirkland, J. J., siehe Cogbill, E. C.
Kirrmann, A., und Peter, M. Polarographische Studien an Allylhalogeniden 301
Kirsten, W., und Ehrlich-Rogozinsky, S. Bestimmung von Alkoxylgruppen 302
Kirsten, W. J. Bestimmung von Cl^-, Br^-, J^- und S^{2-} 365
Kiszel, M., siehe Kevei, E.
Kivalo, P., komplexometrische Sulfidbestimmung 360. — Polarographie von Tris-äthylendiaminkobalt (III)-Ion 368
Klement, R., und Kühn, A. Trennung von Arsen, Antimon und Zinn durch Anionenaustausch 146 [Or]
Knox, J. H. Anwendung der Gaschromatographie auf reaktionskinetische Messungen 441
Koch, J., und Bretthauer, G. Bestimmung von Milchsäure in Wein 456
Kohn, E. J., siehe Rice, R. G.
Kojima, T., siehe Funasaka, W.
Kolthoff, I. M. Untersuchung von Aluminatlösungen 28
Komarowsky, A. S., und Poluektow, N. S. Reaktion auf Dicyan 304
Konopik, N., und Zwiauer, J. Bestimmung von As und Sb 149, 150. — Siehe auch Werner, E.
Koppeschaar, W. F. Bestimmung von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure nebeneinander 384
Kordon, F. Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten 240
Korkisch, J., siehe Ladenbauer, I.-M.
Koudela, Z., siehe Přibil, R.
Koyama, T., siehe Sugawara, K.
Kraft, G., siehe Fischer, J.
Krantz, J. C., siehe Bell, F. K.
Krapp, H. Bestimmung der Seltenen Erden im Stahl 236
Krause, E., und Mitarb. Darstellung von Trialkyl- und Triarylzinnverbindungen 4, 6
Kriege, O. H., siehe MacNevin, W. M.
Kubelka, R., und Munk, F. Berechnung der Lichtabsorption von Lösungen 276
Kudrnovská-Pavlíková, E., siehe Číhalík, J.
Kühn, A., siehe Klement, R.
Kühn, H., siehe Scharrer, K.
Küssner, W., Reiff, F., und Voigtländer, H. W. Reinheitsprüfung von Digitoxin 314
Kumov, V. I., siehe Gusev, S. I.
Kuraš, M., und Ružička, E. Reaktionen des Amidoxims des Malonsäureamids mit Metallsalzen 448. — Siehe auch Spacu, G.
Kurtenacker, A., Zum 70. Geburtstag 1
Kuznecov, V. I. 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium als Reagens 254
Kwantes, A., siehe Keulemans, A. I. M.

Ladenbauer, I.-M., Korkisch, J., und Hecht, F. Bestimmung von Gallium in Mineralien und Wässern 459
MacLagan, N. F., siehe Bowden, C. H.
Lagoni, H., und Wortmann, A. Nachweis von fettlöslichen Farbstoffen in Fetten und Ölen 221
Lakritz, J., siehe Rulfs, Ch. L.
Lane, E. S. Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung organischer Basen, sowie von Phenolen und Enolen 300
Lang, R. Cyanidmethode 451
Lauer, F. J. Thermische Capillaranalyse 214
Lawrence, H. C., siehe Gerhardt, G. E.
Laws, E. Q., siehe Hancock, W.
Lazarus, M., siehe Hackman, R. H.
Leavinworth, C. S., siehe Pucher, G. W.
Lederer, M., und Ward, F. L. Anordnung zur Elektrophorese 362
Lee, T. S., und Meyer, R. Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen 293
Lepper, W., Rohfaserbestimmung 165
Lermond, C. A., und Rogers, L. B. Remissionszusatzgerät zur Aufnahme von Excitationsspektren 433

Levine, H., und Grimaldi, F. S. Bestimmung von Thorium durch Ausschütteln 281
Levine, J., und Fischbach, H. Papierchromatographische Trennung verschiedener Veratrumalkaloide 315
Liandier, L., siehe Blanc, P.
Lichtenfels, D. H., Fleck, S. A., und Burow, F. H. Zuverlässigkeit der Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie von Kohlenwasserstoffen 442
Lindberg, W. Nachweis von Teerfarbstoffen in Lebensmitteln 457
Lingane, J. J., Coulometrie mit konstantem Strom 363
Lingane, J. J., und Iwamoto, R. T. Coulometrische Titration von Uran 363
Lis, H., siehe Siliprandi, N.
Lisicki, N. M., und Boltz, D. F. Spektralphotometrische Bestimmung von Wismut 288
Liška, K. Colorimetrische Bestimmung von Zinn 283
Littlewood, A. B., Phillips, C. S. G., und Price, D. T. Verteilungschromatographie der Dämpfe von Alkoholen, Estern und Hydroaromaten 215
Ljalikov, Ju. S., siehe Bardin, M. B.
Lowen, J., und Carney, A. L. Abtrennung des Zinks von Eisen und Nickel 278
Lüttmer, J., siehe Scharrer, K.
Lundquist, R., Markle, G. E., und Boltz, D. F. Bestimmung von Kobalt mit Rhodanid und 1-Nitroso-2-naphthol 367
Luthardt, K., siehe Valentin, J.
Lyness, W. I., und Quackenbush, F. W. Farbreaktion auf D-Vitamine 228
Lyons, E. Bestimmung von Kobalt mit β-Mercaptopropionsäure 367

Macdonald, A. G., siehe Belcher, R.
Macek, K., siehe Hais, I. M.
Macheboeuf, M., siehe Munier, R.
Mader, W. J., und Johl, R. G. Analyse von Vitamin B_{12} durch Gegenstromverteilung 226. — Siehe auch Seagers, W. J.
Magee, R. J., und Headridge, J. B. Papierchromatographische Trennung von Be, Mg, Ca, Sr und Ba 440
Majumdar, A. K., und Banerjee, S. Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten 239
Majumder, S. K., und Pingale, S. V. Bestimmung von Dieldrin 392
Maki, M. Elektrochromatographische Trennung von Kobaltkomplex-Ionen 368
Malát, M., Suk, V., und Ryba, O. Brenzcatechinviolett als Indicator 288, 401. — Siehe auch Cífka, J., sowie Suk, V.
Maleeva, E. G. Chloramin T in der qualitativen Analyse 444
Malissa, H. Kennzeichnung und Auswertung von Tüpfelreaktionen 445
Malmstadt, H. V., und Fett, E. R. Automatische, potentiometrische Titrationen 435
Mannchen, W., und Fischer, W. Bestimmung von Wasserstoff in Aluminium und seinen Legierungen 233
Mansfeld, V., siehe Zahradník, R.
Mareca Cortes, J., und de Campos Salcedo, M. Bestimmung von Acetaldehyd in Wein und ähnlichen Getränken 454
Mareček, V. Bestimmung von Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten 396
Marín, J., siehe Buscarons, F.
Marins, J. E. R., siehe Feigl, F.
Mark, H. J., siehe Sendroy jr., J.
Markle, G. E., siehe Lundquist, R.
Markunas, P. C., siehe Cundiff, R. H.
Martin, A. J. P., siehe James, A. T.
Martin, J. B., und Doty, D. M. Trennung von Orthophosphaten und organischen Phosphaten 287
Marvel, C. J., und Rands, R. D. Chromatographische Trennung von Carbonsäuren 439
Masinová, I., siehe Prochazka, I.
Mathers, A. P., und Pro, M. J. Spektrophotometrische Bestimmung von Methoxyl 303
Matsuda, Y., siehe Funasaka, W.
Matsuyama, A. Bestimmung von Pantoinsäure und Vorstufen der Pantothensäure 386
Matt, F., siehe Heimann, W.
Matyska, B., siehe Přibil, R.
Medalia, A. I. Induzierte Reaktionen in der analytischen Chemie 445
Mehlig, J. P. Argentometrische Titrationen von Halogenoiden 365
Mehrotra, R. C., siehe Sharma, N. N.
Meissner, H., siehe Holluta, J.
Meissner, J. Papierchromatographische Bestimmung radioaktiv markierter kondensierter Phosphate 287
Meites, L. Diaphragmazelle 376. — Siehe auch Meites, T.

Meites, T., und Meites, L. Coulometrische Bestimmung von Trichloressigsäure neben Dichloressigsäure 376
Melpolder, F. W., Washall, T. A., und Alexander, J. A. Apparatur für zwanzigstufige Molekulardestillation 453
Merikanto, B., siehe Kinnunen, J.
Meyer, A. S., und Ayres, G. H. [$PtSn_4Cl_4$]$^{4+}$-Komplex 372. — Siehe auch Ayres, G. H.
Meyer, H., siehe Bergner, K. G.
Meyer, R., siehe Lee, T. S.
Michajlov, G. I. Gemische einfarbiger Säure-Base-Indicatoren 450
Michel, R., siehe Roche, J.
Miles, F. T., siehe Gerber, A. B.
Miller, C. C., und Hunter, J. A. Metalltrennungen durch Ionenaustausch 278
Milner, G. W. C., und Edwards, J. W. Komplexometrische Bestimmung von Zirkonium 285
Milner, G. W. C., und Phennah, P. J. Komplexometrische Bestimmung von Zirkonium 285
Milner, O. I., und Shipman, G. F. Bestimmung von Platin mit $SnCl_2$ 372
Misaki, T., siehe Yana, M.
Mochizuki, H., siehe Yana, M.
Mohrschulz, W., und Picha, K. Bestimmung von Nitrit mit Permanganat 308
Molinini, L. J., siehe Barnes jr., L.
Moore, S., und Stein, W. H. Trennung von Aminosäuren 397, 398
Morgan, E. R., siehe Shyne, J. C.
Morrill, H. L., siehe Sakornbut, S. S.
Morton, R. A., und Bro-Rasmussen, F. Bestimmung von Vitamin A in natürlichen Produkten 224
Moscovici, R., siehe Feigl, F.
Mottier, M., und Potterat, M. Nachweis von fettlöslichen Farbstoffen 221. — Extraktion von Farbstoffen 395
Movarek, R. T., siehe le Rosen, A. L.
Müller, H., siehe Schneider, F.
Mukherji, A. K., und Dey, A. K. Ammonium Aurin Tricarboxylate as a Reagent in Inorganic Analysis. Part I. Colour Reactions with Metallic Ions 424 [Or]
Mulliken, R. S., und Harkins, W. D. Molekulardestillation 453
Mullins, W. R., Harrington, W. O., Olson, R. L., Wood, E. R., und Nutting, M.-D. Bestimmung von Stärke in granulierter Kartoffelstärke 389
Munier, R., und Macheboeuf, M. Identifizierung von Papierchromatogrammen 319
Munk, F., siehe Kubelka, R.
Musgrave, W. K. R., siehe Banks, R. E.
Musil, A., und Reimers, H. Einfache Natriumbestimmung durch Ionenaustauscher Lewatit S 100 154 [Or]
Mutaguchi, M., siehe Kashima, J.

McNabb, W. M., siehe Johnson, L. D.
Nagel, K., siehe Fianda, F.
Nagy, Z., siehe Almássy, Gy.
Nakano, K., Hara, R., und Yashiro, K., Konduktometrische Titrationen mit Dimethylglyoxim 213
Naumann, H. Papierchromatographische und papierelektrophoretische Methoden in der Pharmazie 306
Nayler, J. H. C., siehe Hardy, T. L.
Neckář, M., siehe Rott, M.
Neeb, R. Der mikrochemische Nachweis des Osmiums mit Phosphonium- und Arsoniumverbindungen (Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle II) 158 [Or]. — Siehe auch Geilmann, W.
Nesh, F. Nachweis von Wasser in organischen Flüssigkeiten 299
Neto, C. C., siehe Feigl, F.
Nettesheim, G., siehe Cruse, K.
Neumann, F. Bestimmung der Rohfaser in Hefe 162 [Or]
Neuss, J. D., siehe Seagers, W. J.
MacNevin, W. M., und Kriege, O. H. Spektralphotometrische Bestimmung von Iridium 371
Nield, H., Russell, W. C., und Zimmerli, A. Bestimmung von Vitamin D 311
Nielsen, J. P. Bestimmung von Stärke in Gerste und Malz 220
Nietzel, O. A., und DeSesa, M. A. Spektrophotometrische Bestimmung von Tetrathionat 361
Nipper, H. A., siehe Chrétien, P. E.
Noda, M., siehe Inouye, Y.
Nortz, M., siehe Amiel, J.
MacNulty, B. J., und Woollard, L. D. Bestimmung von Gold(III) durch Extraktion 277
Nunez, J., siehe Roche, J.
Nutten, A. J., siehe Belcher, R.
Nutting, M.-D., siehe Mullins, W. R.

Ohashi, S. Schnellbestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen 289. — Siehe auch Kiba, T.
Ohkuma, S. Nachweis tertiärer Amine mit Citronensäure 372
Olsen, E., siehe Astrup, T.
Olson, E. C., siehe Elving, P. J.
Olson, R. L., siehe Mullins, W. R.
Orchin, M., siehe Cantoni, A.
Otto, jr., J. B., siehe Watt, G. W.
Oviatt, Ch. D., siehe Caley, E. R.

Page, J. O. Bestimmung von Nordihydroguajacharzsäure in Larrea divaricata 394
Palmer, H. E. Titration von Vanadium(IV) mit $K_3Fe(CN)_6$- und Permanganatlösung 357
Paneth, F. A., siehe v. Hevesy, G.
Paris, R., und Viejo, J.-P. Papierchromatographische Analyse von Drogen 306
Pâris, R. A., siehe Bocquet, G.
Parker, D. I., siehe Sowden, F. J.
Parrack, A. L., siehe Jensen, F. W.
Parrák, V. Oscillopolarographische Bestimmung von Cotarnin, Narcein, Hydrastin und Emetin 318
Parsons, J. S., Seaman, W., und Amick, R. M. Coulometrische Messungen mit Hilfe eines Messmotors 438. — Siehe auch Gerhardt, G. E.
Paschke, E. Glucosebestimmung nach Hagedorn und Jensen 382
Patrovský, V. Bestimmung von Zinn mit Morin 283
Patzak, R., siehe Doppler, G.
Paul, R. Ch., und Singh, A. Chloramin B als bromometrisches Reagens 444. — Kaliumperjodat als volumetrisches Reagens bei bromometrischen Bestimmungen 450
Paul, S. D., siehe Verma, M. R.
Pearson, R. M. Untersuchung von Homologen des Phenols 383
Peel, E. W., Clark, R. H., und Wagner, E. C. Bestimmung von Halogenen 294
Periale, J., siehe Zenchelsky, S. T.
Perilä, O. Trennung geradkettiger, gesättigter Fettsäuren 374
Pesez, M. Fluorimetrische Bestimmung von Digitoxin 314. — Photometrische Bestimmung von Erythromycin 310
Peter, M., siehe Kirrmann, A.
Peterson, J. I., siehe Gordon, L.
Petránek, J., siehe Gasparič, J.
Pfennigsdorf, G., siehe Holtz, F.
Pfleiderer, G., und Dose, K. Enzymatische Bestimmung von L-Milchsäure 377
Phennah, P. J., siehe Milner, G. W. C.
Phillips, C. S. G., siehe Griffiths, J. H., sowie James, D. H., und Littlewood, A. B.
Phillips, H. O., siehe Hall, J. L.
Picha, K., siehe Mohrschulz, W.
Pietsch, R. Farbreaktionen und Metallfällungen mit Aminophenylarsonsäuren und Nitrophenylarsonsäuren 443. — Die Fällung von Uran mit Arsanilsäure 168 [Or]
Pifer, C. W., und Wollish, E. G. Bestimmung organischer Basen 300
Pill, A. L., siehe Bagshawe, B.
Pilnik, W. Bestimmung von ätherischen Ölen aus Citrusfrüchten 458
Pingale, S. V., siehe Majumder, S. K.
Piwowarski, E., siehe Chrétien, P. E.
Plessing, H., siehe Tschapke, H.
Plöckl, M., siehe Grassmann, W.
Pöhm, M. Nachweis von Lumi-Ergotamin in Ergotaminpräparaten 318
Pöhm, M., und Fuchs, L. Nachweis von Ergotamin 318
Pollard, F. H., und Hardy, C. J. Einfluß der Temperatur der Probe bei der Injektion auf die gaschromatographische Trennung 217
Poluektow, N. S., siehe Komarowsky, A. S.
Ponsold, W., siehe Holtz, F.
Pontet, M. Bestimmung von Kobalt in Nickel und Nickeleisenlegierungen 238
Pope, C. G., und Stevens, M. F. Analyse von Aminosäuren 400
Porath, J., siehe Flodin, P.
Porotnikoff, O., siehe Bro-Rasmussen, F.
Potterat, M., und Eschmann, H. Komplexometrische Zuckerbestimmung 220, 222, 456. — Siehe auch Mottier, M.
Přibil, R., und Fiala, L. Bestimmung von Erdalkalien unter Verwendung von Komplexon zur Maskierung 321
Přibil, R., Koudela, Z., und Matyska, B. Titration von Komplexon-III mit Eisen(III)-chlorid 48
Price, D. T., siehe Littlewood, A. B.
Pritzker, J., und Jungkunz, R. Bestimmung von Coffein in Kaffee 222
Pro, M. J., siehe Mathers, A. P.

Prochazka, I., und Masinová, I. Asphaltbestimmung 194, 195
Prue, J. E., siehe Covington, A. K.
Pucher, G. W., Leavinworth, C. S., und Vickery, H. B. Bestimmung von Stärke 220
Puisais, J., siehe Dupuy, P.
Purdy, W. C., Burns, E. A., und Rogers, L. B. Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige in der Potentiometrie und Amperometrie 436

Quackenbush, F. W., siehe Lyness, W. I.
Queiser, J. A., siehe Friedel, R. A.

Rády, G., und Erdey, L. Komplexometrische Wismutbestimmung 253 [Or]
Ragab, M. H. H., siehe Diemair, W.
Ramette, R. W., und Sandell, E. B. Colorimetrische Bestimmung von Antimon mit Rhodamin B 287
Randles, J. E. B., siehe Belcher, R.
Rands, R. D., siehe Marvel, C. J.
Ranjan, S., und Rao, T. Raja, Chromatographische Trennung organischer Säuren aus Pelargoniumblättern 309
Rao, Bh. S. V. Raghava, siehe Eswaranarayana, N., sowie Venkateswarlu, K. S.
Rao, G. Gopala, und Aravamudan, G. Bestimmung von Oxalsäure 378
Rao, G. Gopala, und Rao, V. M. Photochemische Analyse von Eisen-(III)-salzen 378
Rao, G. Gopala, Rao, V. Narayana, and Somidevamma, G. Volumetric Titration of Iron(III) Salts with Disodium EDTA using Fe^{II}-Cacotheline as Indicator 346 [Or]
Rao, G. Gopala, and Sastri, T. P. Induced Reactions in Dichrometry. With Hydroquinone as Inductor 270 [Or]. — Induced Reaktions in Cerimetry. I. 351 [Or]. — Siehe auch Rao, K. Bhaskara
Rao, K. Bhaskara, und Rao, G. Gopala Oxydimetrische Bestimmung von Sulfit 360
Rao, T. Raja, siehe Ranjan, S.
Rao, V. M., siehe Rao, G. Gopala
Rao, V. Narayana, siehe Rao, G. Gopala
Rauscher, W. H. Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen 294
Ray, N. H. Gaschromatographie 216
Raymond, P. Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokolade 221
Rehman, A., siehe Azim, S. M. A.
Reichert, R., siehe Schwarz-Bergkampf, E.
Reife, A., siehe Hamerman, D.
Reiff, F., siehe Küssner, W.
Reilley, C. N., Adams, R. N., und Furman, N. H. Gerät für coulometrische Titrationen 437. — Siehe auch Furman, N. H.
Reimers, H., siehe Musil, A.
Reinebeck, L., siehe Schüler, H.
Reinefeld, E., siehe Schneider, F.
Rheinhart, R. C., siehe Siggia, S.
Rhodes, D. W., siehe Holtzinger, K. R.
Rice, A., Fogg, H., und James, C. Phenylarsonsäure als Reagens 254
Rice, R. G., und Kohn, E. J. Colorimetrische Bestimmung von Benzidin 384
Richards, D. H., siehe James, J. A.
Riedel, O. Fehler bei radiometrischen Analysen 434
Rink, M., siehe Winterfeld, K. Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie 306 [L]
Roberson, W. E., siehe Whetsel, K. B.
Robinson, A. E., siehe Kenyon, W. C.
Robinson, J. W., siehe Elliot, C.
Roche, J., Michel, R., und Nunez, J. Trennung jodhaltiger Aminosäuren 399
Röscheisen, E., und Brettner, P. Hochvakuumexsiccator 452, 453
Rogers, A. R. Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten 311. — Tabellen für die Morton-Stubbs-Korrektur zur Vitamin A-Bestimmung 223
Rogers, L. B., siehe Lermond, C. A., sowie Purdy, W. C.
Rohatgi, S. Trennung von Digitoxin und Digoxin von ihren Acetylverbindungen 313
leRosen, A. L., Movarek, R. T., und Carlton, J. K. Bestimmung von aromatischen Verbindungen 385, 386
Rosenblatt, D. H., und Jean, G. N. Nachweis vicinaler Mercaptogruppen 303
Rosenthaler, L. Nachweis und Bestimmung von Schwefel in einigen organischen Verbindungen 293
Rosholt jr., J. N. Radiochemische Bestimmung der natürlichen radio-

aktiven Bestandteile in Erzen und Mineralien 240
Ross, W. J., siehe White, J. C.
Rott, M., und Neckář, M. Bestimmung von Quecksilberaminochlorid und Zinkoxyd in Salben 307
Rowan jr., R., siehe White, J. C.
Rulfs, Ch. L., De, A. K., Lakritz, J., und Elving, P. J. Extraktion von Uran(VI) mit Oxin in Chloroform 364
Runge, E. F., Brooks, L. S., und Bryan, F. R. Spektrographische Bestimmung von Borspuren in Stahl 235
Russel, W. C., siehe Nield, H.
Ružička, E., siehe Kuraš, M.
Ryba, O., siehe Malát, M., sowie Suk, V.

Sadek, F., siehe Flaschka, H.
Sajó, I. Schnellbestimmung von Kieselsäure in natürlichen und technischen Silicaten 240
Sakornbut, S. S., und Morrill, H. L. Eindringtiefe von Pentachlorphenol in Holz 391
Sakuraba, Sh. Mikrobestimmung von Kupfer und Kobalt 276
Sakurai, H., siehe Takahashi, T.
Salaria, G. B. S. Schema der qualitativen Analyse mit Natriumsulfidlösung 446. — Siehe auch Taimni, I. K.
Samson, S. Elektrometrische Titrationen zwischen zwei polarisierten Elektroden zweiter Art 435
Sandell, E. B. Bestimmung von Platin 372. — Siehe auch Ramette, R. W.
Sandermann, W., und Jonas, G.-Z. Nachweis der Eindringtiefe von Pentachlorphenol in Holz 391
Sansoni, B. Extraktion von Calciumnitrat 321
Šaršúnová, M., und Čičmancová. Bestimmung von Bromoform in Sirupen 308
Sastri, T. P., siehe Rao, G. Gopala
Scarano, E., siehe Giordani, M., sowie Ippoliti, P.
Schäfer, H., und Gruehn, R. Studie zur oxydimetrischen Eisen(II)-Bestimmung in Gegenwart von Bromid 172 [Or]
Scharrer, K., und Kühn, H. Bestimmung von Bor in Pflanzen, Böden und Düngemitteln 392
Scharrer, K., Kühn, H., und Lüttmer, L. Bestimmung von Bor in Pflanzen, Böden und Düngemitteln 392
Schechter, M. S., Green, N., und la Forge, F. B. Herstellung von Allethrin 393
Schechter, M. S., und Hornstein, I. Bestimmung von Benzolhexachlorid 461
Scheffer, F., Ziechmann, W., Becker, H.-D., und Schlüter, H. Hochspannungselektrophorese 305
Scheffer, F., Ziechmann, W., und Schlüter, H. Trennung und Charakterisierung von Huminsäuren durch Hochspannungselektrophorese 305
Schiffner, H., siehe Ballczo, H.
Schleith, L., siehe Grubhofer, N.
Schlüter, H., siehe Scheffer, F.
Schmidt, Heinz, siehe Dewald, W.
Schmidt, Helga, und Staudinger, Hj. Bestimmung von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure 228
Schmidt, N. O., siehe Wise, W. S.
Schmitz, B. Bestimmung von Aluminium und Calcium in Liquor Aluminii acetici 308
Schneider, F., Reinefeld, E., und Müller, H. Schnellbestimmung einiger Aminosäuren in Rübenmelasse 223
Schneider, jr., W. A., und Streeter, L. E. Bestimmung von Trichloracetat 376
Schöberl, A., und Wiehler, G. Nachweis von Thioharnstoffderivaten in tierischen Organen und Futterproben 393
Schols, J. A., siehe Dijkstra, G.
Schüler, H., und Reinebeck, L. Emissionsspektroskopie organischer Substanzen 295
Schwabe, K., und Sieber, H. Neue Methode der Amperometrie 436
Schwarz-Bergkampf, E., und Reichert, R. Mikrocoulometer 438
Scott, D. R. Chlorbestimmung in Wasser 113
Seagers, W. J., Neuss, J. D., und Mader, W. J. Polarographische Bestimmung von N-Allylnormorphin 316
Seaman, W., siehe Parsons, J. S.
Sen, B., und West, Ph. W. Tüpfelnachweis von Silber 277
Sen, S. P., siehe Chakrabartty, H. C.
Sendroy jr., J., Collison, H. A., und Mark, H. J. Bestimmung von Eisenpentacarbonyl in Kohlenmonoxyd 388
DeSesa, M. A., siehe Nietzel, O. A.

Sharma, N. N., und Mehrotra, R. C. Cerimetrische Bestimmung von Glycerin und Glykol 379
Shen, S. C., siehe Boell, E. J.
Sherman, M. I., und Strickland, J. D. H. Bestimmung von Chlor und Chlordioxyd in wäßriger Lösung 366
Shichiji, S., und Hayashi, M. Spektrophotometrische Reinheitsprüfung von Alkohol 372
Shideler, M., siehe Silverman, L.
Shipman, G. F., siehe Milner, O. I.
Shonk, C. E., siehe Bacher, F. A.
Shults II, W. D., Thomason, P. F., und Kelley, M. T. Coulometrische Titrationen mit elektrolytisch erzeugtem Uran(IV) 438
Shyne, J. C., und Morgan, E. R. Standardproben für die spektrochemische Bestimmung von Bor in Eisen 235
Sieber, H., siehe Schwabe, K.
Siggia, S., Eichlin, D. W., und Rheinhart, R. C. Bestimmung von Chelatbidnern, Metallchelaten und freien Metall-Ionen 444
Siliprandi, D., siehe Siliprandi, N.
Siliprandi, N., Siliprandi, D., und Lis, H. Untersuchung von Flavinen 386. — Siehe auch Cerletti, P.
Silverman, L., und Shideler, M. Bestimmung von Sauerstoff in Natrium und Natrium-Kaliumlegierungen 230
Šimek, B. G., Asphaltbestimmung 193
Simek, M., siehe Kevei, E.
Simon, V., und Zýka, J. Hydrochinon als reduktometrisches Reagens in der Maßanalyse 451
Singh, A., siehe Paul, R. Ch.
Sinkinson, D. V., siehe Dowdall, J. P.
Škoda, J., und Šlechta, L. Fettbestimmung in Suspensionen der fettbildenden Hefe Rodotorula gracilis 390
Šlechta, L., siehe Škoda, J.
Sloan, A. L. Bestimmung der Seltenen Erden im Stahl 236
Šlouf, A., siehe Hrdý, O.
van Slyke, D. D., Hiller, A., und MacFadyen, D. A. Bestimmung von Oxyaminosäuren 399
Smiley, W. G. Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff in Metallen 230
Šmirous, F., siehe Veselý, F.
Smith, G. F. Naßveraschung von Ölproben zur Vanadiumbestimmung 359
Smith, K. D., siehe Barnett, A. J. G.
Snyder, R. E., und Clark, R. O. Bestimmung von Kohlenoxysulfid in Kohlenwasserstoffgasen 389
Sogani, N. C., und Bhattacharya, S. C. Bestimmung und Abtrennung von Palladium 369
Soliva, M., siehe Büchi, J.
Somidevamma, G., siehe Rao, G. Gopala
Souček, B., siehe Zahradník, R.
Součková, M., und Zýka, J. Amperometrische Titration N-haltiger organischer Basen **Band 151**, 205*
Sowden, F. J. Bestimmung von Aminosäuren in Bodenhydrolysaten 398
Sowden, F. J., Parker, D. I., und Atkinson, H. J. Bestimmung von Aminosäuren 398
Spacu, G., und Kuráš, M. Niederschlag von Blei mit Mercaptobenzthiazol 284
Spauszus, S. Schnellbestimmung der Bodenfeuchtigkeit 391
Specker, H., und Doll, W. Photometrische Eisenbestimmung in Reinmetallen, Legierungen und NE-Erzen nach Abtrennung durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln 178 [Or]. — Siehe auch Hartkamp, H.
Spliethoff, W. L., und Hart, H. Analyse alkylierter Phenolmischungen durch Bromierung 383
Stage, A., siehe Astrup, T.
Stark, C., siehe Feigl, F.
Staudinger, Hj., siehe Schmidt, Helga
Stein, W. H., siehe Moore, S.
Stevens, M. F., siehe Pope, C. G.
Stiffey, A. V., und Williams, W. L. Bestimmung von Aureomycin, Chlortetracyclin und Oxytetracyclin in Lebensmitteln 457
Stipanits, P., und Hecht, F. Zum Nachweis des Germaniums mit Phenylfluoron und zur Konstitution der Komplexverbindung 185 [Or]
Straub, F. B. Bestimmung von Brenztraubensäure 377
Straub, J., siehe Almássy, Gy.
Streeter, L. E., siehe Schneider jr., W. A.
Stretch, H., siehe Dowdall, J. P.
Streuli, H. Elution farbiger Flecken aus Papierchromatogrammen 440
Strickland, J. D. H., siehe Sherman, I. M.

* Nachtrag zum Register des **Bandes 151**, S. 487.

Stroganova, A. M., siehe Gusev, S. I.
Strohecker, R., siehe Heimann, W.
Stross, P. S., und Brealey, L. Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten 311
Sugawara, K., Koyama, T., und Terada, K. Bestimmung von Jod in natürlichen Wässern 460
Suk, V., Malát, M., und Ryba, O. Brenzcatechinviolett als Indicator 288, 401. — Siehe auch Cífka, J., sowie Malát, M.
Suter, H., siehe Hadorn, H.
Swann, W. B., siehe Zahner, R. J.
Szabadváry, F., siehe Erdey, L.
Szekeres, L., und Bakács-Polgár, E. Maßanalytische Bestimmung von Sulfat 361

Taimni, I. K., und Agarwal, R. P. Thiosalze im qualitativen Analysengang 446
Taimni, I. K., und Salaria, G. B. S. Analysengang unter Verwendung von Thiosalzen 446
Takagi, T., siehe Kiba, T.
Takahashi, T., Kimoto, K., und Sakurai, H. Cerimetrie in der organischen Mikroanalyse 297
Takei, Sh. Volumetrische Bestimmung von Cyanat 304
Tanaka, M. Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser 460
Tang, C. S., siehe Elving, P. J.
Taniguchi, N., siehe Janz, G. J.
Tannenberger, R. Beitrag zur Asphaltanalytik bei Braunkohlenteeren und Hydrierprodukten 193 [Or]
Tatlow, J. C., siehe Belcher, R.
Taylor, T. G. Mikrobestimmung von Citronensäure 380
Tennöe, K., siehe Jensen, K. B.
Terada, K., siehe Sugawara, K.
Terrier, J. Bestimmung des Säuregrades in Mehl 219
Thaler, H. Bestimmung der Rohfaser 217. — Siehe auch Fincke, H.
Theis, G., siehe Götte, H.
Thiery, J.-P., siehe Bonnand, O.
Thilo, E., siehe Grunze, H.
Thomason, P. F., siehe Shults II, W. D.
Tödt, F. Sauerstoffbestimmung 275
Töppel, O. Rundfilterpapierchromatographie 314
Tourky, A. R., Issa, I. M., und Amin, A. M. Titrationen mit Wolfram(V) 367
Truog, E., siehe Bower, C. A.
Truttwin, H. Bestimmung der Alterung von Fischen 223
Tschapke, H., und Plessing, H. Chemische Bestimmung von Vitamin D 229
Tuffly, B. L., siehe Ayres, G. H.
Tuszon, J., siehe Vastagh, G.

Unterzaucher, J. Hochvakuum-Mikroexsiccator 452
Usami, Sh. Polarographische Bestimmung von Vinylverbindungen 300

Vach, S., und Horák, F. Prüfung von Glucose auf Saccharose 382
Valentin, J., und Luthardt, K. Trennung einiger Pharmazeutica von phenolischem Charakter 312
Vallentyne, J. R. Bestimmung von organischem Stickstoff und Ammoniak in Wasser 460
Vasiljev, V. G. Bestimmung von radioaktivem Kohlenstoff in organischen Verbindungen 289
Vastagh, G., und Tuszon, J. Bestimmung von Digitoxin 312
Večeřa, M., siehe Gasparič, J.
Venkateswarlu, K. S., und Rao, Bh. S. V. Raghava Spektrophotometrische Untersuchung von Uranyloxinaten 365
Vepřek-Šiška, J., siehe Veselý, F.
Verma, M. R., Paul, S. D., und Agrawal, K. C. New Reagents for Determination of Thorium. Part I. Hydroxy and Methoxy Derivates of Cinnamic Acid 427 [Or]
Veselý, F., Šmirous, F., und Vepřek-Šiška, J. Bestimmung von SeO_3^{2+}, SeO_4^{2+}, TeO_3^{2+} und TeO_6^{6+} 362
Vickery, H. B., siehe Pucher, G. W.
Viejo, J.-P., siehe Paris, R.
Vietti-Michelina, M. Nachweis von Salicylsäure in Tomatenkonserven 219
Vigh, K., siehe Erdey, L.
Voigt, A. F., siehe Yaffe, R. P.
Voigtländer, H. W., siehe Küssner, W.
Volke, J., und Volková, V. Polarographische Bestimmung von N-Allylnormorphin 316
Volková, V. Polarographie in der pharmazeutischen Chemie 307. — Siehe auch Volke, J.
van Voorst, F. T. Trennung von Zuckern 456
Vortmann, G. Analysengang mit Hilfe von Thiosalzen 446

Wagner, E. C., siehe Johnson, L. D., sowie Peel, E. W.
Wagner, G. Chromatographische und ionophoretische Trennung einiger dem Morphin verwandter Analgetica 316
Wagner, G., und Zimmer, U. Papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennung der Lokalanaesthetica der Procainreihe 319
Ward, F. L., siehe Lederer, M.
Warner, R. C., siehe Fresco, J. R.
Washall, T. A., siehe Melpolder, F. W.
Watt, G. W., und Gentile, P. S. Potentiometrische Bestimmung von Zink-, Cadmium- und Quecksilberjodid 278
Watt, G. W., und Otto jr., J. B. Potentiometrische Titrationen in flüssigem Ammoniak 278
Webster, S. H., und Fairhall, L. T. Colorimetrische Bestimmung von Antimon mit Rhodamin B 287
Wedgwood, Ph., und Cooper, R. L. Nachweis und Bestimmung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe in Abwässern von Gaswerken 462
Wehber, P. Komplexometrische Bestimmung von Kupfer 275. — Siehe auch Johannsen, W.
Weil, T. Reinheitsprüfung phosphororganischer Säuren 373
Weil-Malherbe, H., und Bone, A. D. Mikrobestimmung von Citronensäure 380
Wendlandt, W. W., und Bryant, J. M. Thermolyse der Neokupferronate von Yttrium und den Seltenen Erden 282
Werner, E., und Konopik, N. Polarographische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Chlorit 203 [Or]
West, Ph. W., und McCoy, T. C. Nachweis von Gold(III)-spuren 277
West, Ph. W., und Duff, M. A. Tüpfelreaktion auf Quecksilber mit Dithizon 279. — Siehe auch Sen, B.
Westland, A. D., und Beamish, F. E. Colorimetrische Bestimmung von Iridium 370
Whetsel, K. B., Roberson, W. E., und Johnson, F. E. Bestimmung von Butyloxyanisol und Propylgallat in Lebensmittelantioxydantien 218
White, J. C., Ross, W. J., und Rowan jr., R. Sauerstoffbestimmung in Natrium 230
Whitehead, T. H., und Wright, H. W. Bestimmung von Acetat in Zinkbädern 463
Wickbold, R. Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. 1. Mitteilung. Allgemeines über das Reagens 259 [Or]. — Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. 2. Mitteilung. Bestimmung des Quecksilbers 262 [Or]. — Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. 3. Mitteilung. Bestimmung des Bleis 266 [Or]. — Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. 4. Mitteilung. Bestimmung des Kupfers 338 [Or]. — Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthylthiocarbaminat. 5. Mitteilung. Bestimmung des Cadmiums 342 [Or]
Wiebe, A. K., siehe Kenyon, W. C.
Wiehler, G., siehe Schöberl, A.
Wieland, Th., und Fischer, E. Elektrophoreseanordnung 223
Wiesenberger, E. Hochvakuum-Mikroexsiccator mit Heizblock 452
Wiggins, L. F., und Williams, J. H. Colorimetrische Bestimmung von Aminosäuren 400
Wilkinson, J. H., siehe Bowden, C. H.
Wilkinson, P. R., siehe Hall, J. L.
Willard, H. H., und Gordon, L. Fällung von Thorium aus homogener Lösung 281
MacWilliam, I. C., siehe Hall, R. D.
Williams, J. H., siehe Wiggins, L. F.
Williams, W. L., siehe Grady, J. E., sowie Stiffey, A. V.
Wilson, L. E., siehe Wilson, R. F.
Wilson, R. F., und Wilson, L. E. Bestimmung von Palladium(II) mit 1,2,3-Benztriazol 369
Winkelmann, D. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd 275. — Siehe auch Damaschke, K.
Winkler, S. Bestimmung von Tryptophan 398
Winnick, T. Bestimmung von Threonin 399
Winterfeld, K., und Rink, M. Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse 306 [L]
Wise, W. M., und Brandt, W. W. Bestimmung von Vanadium(V) mit Benzhydroxamsäure 359

Wise, W. S., und Schmidt, N. O. Amperometrische Bestimmung freier und gebundener Äthylendiamintetraessigsäure 376
Wiseblatt, L., und McConnell, W. B. Bestimmung von β-Oxyaminosäuren 399
Withrow, C. D., siehe Hamm, R. E.
De Witt, K. W. Störungen der Aminosäureanalyse durch Polyphenole 400
Woiwod, A. J. Analyse von Aminosäuren 400
Wollish, E. G., siehe Pifer, C. W.
Wood, E. R., siehe Mullins, W. R.
Woollard, L. D., siehe MacNulty, B. J.
Wortmann, A., siehe Lagoni, H.
Wright, H. W., siehe Whitehead, T. H.
Wuggatzer, W. L., und Christian, J. E. Bestimmung von Kupfer-Ionen in Kupfer-Chlorophyllin 307

Yaffe, R. P., und Voigt, A. F. Beständigkeitsbereich der Thioharnstoffkomplexe von Ruthenium 97
Yana, M., Mochizuki, H., Kajiyama, R., und Misaki, T. Spektrophotometrische Eisenbestimmung 367
Yanick, N. S. Bestimmung des Gasgehaltes von emulsionsartigen Lebensmitteln 218
Yashiro, K., siehe Nakano, K.
Young, R. S. Trennung des Kupfers von Nickel und Kobalt 277

Zaal, P., siehe Keulemans, A. I. M.
Zahner, R. J., und Swann, W. B. Untersuchung von Homologen des Phenols 383
Zahradník, B., Mansfeld, V., und Souček, B. Polarographische Bestimmung von Histidin und Histamin in Pharmazeutica 309
Zenchelsky, S. T., Periale, J., und Cobb, J. C. Thermometrische Titration von Zinn(IV)-chlorid 283
Ziechmann, W., siehe Scheffer, F.
Ziegler, M., und Glemser, O. Nachweis des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylamin 241 [Or]. — Nachweis des Kobalts mit Alkalicyanat und Tri-n-butylamin 245 [Or]
Zimmer, U., siehe Wagner, G.
Zimmerli, A., siehe Nield, H.
Zimmermann, W. Magnetischer Transport des Substanzschiffchens bei Mikroverbrennungsmethoden 292
Zwiauer, J., siehe Konopik, N.
Zýka, J. Amperometrische Bestimmung von Citrat und Tartrat 381. — Siehe auch Simon, V., sowie Součková, M.

Sachverzeichnis

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen)

Abwasser, Nachweis und Bestimmung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe 462; Bestimmung der Giftigkeit gegenüber Fischen 462; siehe auch Wasser
Acetaldehyd, Bestimmung in Wein und ähnlichen Getränken 454
Acetat, Bestimmung in Zinkbädern 463
Acetophenon, chromatographische Abtrennung 440
16-Acetyldigitalinum verum, Erkennung 313
Acetyldigitoxin, Erkennung 313
Acetyldigoxin, Erkennung 313
Acetylen, gaschromatographische Abtrennung 217
Acetylenwasserstoff, rasche Bestimmung 301
Acetylgitoxin, Erkennung 313
N-Acetylindoxyl, R_f-Wert 387
Aconitsäure, Farbreaktion mit tertiären Aminen 372
Acrylnitril, Halbstufenpotential 301
Adonit, elektrophoretische Bestimmung 380
Äpfelsäure, Bestimmung im Wein 455
Äthan, gaschromatographische Abtrennung 217
Äthanol, Mikrobestimmung 297
Ätherische Öle, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214; Bestimmung in Citrusfrüchten 458
Äthylacetat, gaschromatographische Abtrennung 215
Äthylen, gaschromatographische Abtrennung 217
Äthylendiamintetraessigsäure, Komplexe mit Chrom(III) 46; Reagens auf Iridium 371; Bestimmung freier und als Chelat gebundener Säure 376

Äthylphenole, Analyse 383
Agar-Agar, Mikrobestimmung 298
Aglucone, Trennung und Erkennung 313
Alanin, Mikrobestimmung 298; Stickstoffbestimmung 413
Albumin, Stickstoffbestimmung 414
Aldehyde, gaschromatographische Abtrennung 216
Alkalimetalle, Nachweis von Kobalt neben Alkalimetallen 242
Alkaloide, Bestimmung der Gesamtalkaloide im Tabak 317
Alkoholdämpfe, Gasverteilungschromatographie 215
Alkohole, Nachweis 296; spektrophotometrische Reinheitsbestimmung 372; gaschromatographische Abtrennung aliphatischer Alkohole 216; siehe auch Polyalkohole
Alkoxylgruppen, Bestimmung 302; Halbmikrobestimmung 303
N-Alkylpyridiniumsalze, Nachweis 94
Allethrin, Ultrarotspektralphotometrische Bestimmung 393
Allylbromid, Halbstufenpotential 301
Allylhalogenide, polarographische Studien 301
N-Allylnormorphin, polarographische Bestimmung 316
7-Allyl-8-oxychinolin, Reaktionen mit Metall-Ionen 448
7-Allyl-8-oxy-5-nitrosochinolin, Reaktionen mit Metall-Ionen 448
Allylsenföl, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Alstonit, Bestimmung von Ca, Sr und Ba 335
Alterung, Bestimmung bei Fischen 223
Aluminatlaugen, elektrochemische Schnellanalyse des Aluminiums 19
Aluminium, Nachweis mit Salicyliden-o-aminophenol 280; Bestimmung mit 8-Oxychinolin in Gegenwart störender Ionen 417; flammenphotometrische Bestimmung 280; komplexometrische Bestimmung 77, 280; der Summe Fe+Al 77, 84; Trennung von Thorium 281; elektrochemische Schnellanalyse in Aluminatlaugen 19; Bestimmung in Messing oder Bronze 231; im Stahl 235; in Liquor Aluminii acetici 308; Bestimmung von Wasserstoff 233; von Fluorid neben Al 14; von Eisen 181, 182
Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Wasserstoff 233
Aluminiumnitrat, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 425
Amidopyrin, Bestimmung als Jodowismutat 299
Amidosulfonsäurelösung, Verwendung für gasometrische Titrationen 450
Amidoxim, Reaktionen des Amidoxims des Malonsäureamids mit Metallsalzen 448
Amine, Farbreaktionen tertiärer Amine mit organischen Säuren und Nachweis mit Citronensäure 372; Stickstoffbestimmung 290
p-Aminobenzoesäure, R_f-Wert 320
p-Aminobenzoesäureamid, R_f-Wert 320
2-Aminobenzthiazol, Stickstoffbestimmung 290
γ-Aminobuttersäure, Schnellbestimmung in Rübenmelasse 223
Aminodiphenylamin, R_f-Wert 385
Aminogruppen, Nachweis 91
Aminophenol, Mikrobestimmung 298
Aminophenylarsonsäuren, Metallfällungen und Farbreaktionen 443
Aminopyrin, Farbreaktionen 297
Aminosäuren, Mikrobestimmung 298; mikrobiologische Bestimmung 310; papierchromatographische Trennung 396, 398; Trennung jodhaltiger Aminosäuren 399; Bestimmung in Bodenhydrolysaten 398; in Eiweißhydrolysaten 396; Bestimmung der Zusammensetzung in Eiweißhydrolysaten 397; Stickstoffbestimmung 290; Störung der Analyse durch Polyphenole 400
p-Aminosalicylsäure, R_f-Wert 320
Ammoniak, Bestimmung in Wasser 460; Giftwirkung auf Fische im Wasser 463
Ammonium, gasometrische Titration 450
Ammonium-aurintricarboxylat, Reagens in der anorganischen Analyse 424
Ammoniumchlorid, Fällung von Strontium neben NH_4Cl 34
Ammoniumsalze, Tüpfelnachweise in Filterpapier 53; Stickstoffbestimmung 290
Amperometrie, neue Methode 436; Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige 436
Anaesthesin, R_f-Wert 320
Analgetica, Chromatographische und ionophoretische Trennung 316
Analyse, Verwendung kinetischer Methoden 447; Fällung der H_2S-Gruppe in der qualitativen Analyse 445; Verwendung von Thiosalzen 446; Hydrochinon in der Maßanalyse 451; Anwendung von Chloramin T in der

qualitativen Analyse 444; Ammonium-aurintricarboxylat als Reagens in der anorganischen Analyse 424; siehe auch Schiedsanalysen
Anhydridgehalt, Bestimmung in Carbonsäuren 374
Anilin, Mikrobestimmung 298
Anionen, Einfluß komplexbildender Anionen auf die photometrische Zirkoniumbestimmung 409
Anisol, chromatographische Abtrennung 440
Anthocyanfarbstoffe, Bestimmung in Trauben und Wein 218
Anthronmethode zur Bestimmung von Methylpentosen und Ketohexosen 381
Antibiotica, Mikrobiologische Bestimmung 310
Antihistaminica, Trennung von Lokalanaesthetica 318
Antimon, colorimetrische Bestimmung mit Rhodamin B 287; Abtrennung durch Anionenaustausch 146; Bestimmung in Bunt- und Weißmetall 231; in Letternmetall 234
Antimon(III), Fällungsreaktionen 260
Antimon(III)-chlorid, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 425; potentiometrische Titration mit Kaliumjodat 280
Antimon(III)-oxyd, Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
Antipyrin, Bestimmung als Jodowismutat 299
Antiserum zum Nachweis der Abstammung von Fleisch in Wurstwaren 222
Antu, Nachweis und Bestimmung 393
Apothekenlaboratorium, Untersuchung von Wein 454
Arabinose, chromatographische Bestimmung 381
Arginin, Mikrobestimmung 298; Stickstoffbestimmung 290, 413
Aromaten, gaschromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen 216
Arsanilsäure, zur Fällung von Uran 168; Metallfällungen und Farbreaktionen 443
Arsen, Abtrennung durch Anionenaustausch 146; Bestimmung in Eisen und Stahl neben Phosphor 237
^{76}Arsen, Darstellung 213
Arsen(III)-oxyd, Potentiometrische Titration mit Kaliumjodat 280; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium, Reagens auf Wismut 254
Arzneimittelanalyse, chemische, Leitfaden 306 [L]
Ascorbinsäure, papierchromatographische Bestimmung 228
l-Ascorbinsäure, Überprüfung der papierchromatographischen Bestimmungsmethoden 36; Bestimmung in Fruchtsäften 43
Asparagin, Stickstoffbestimmung 413
Asparaginsäure, Schnellbestimmung in Rübenmelasse 223; Stickstoffbestimmung 413
Asphalt, analytische Bestimmung in Braunkohlenteeren und Hydrierprodukten 193
Aureomycin, Bestimmung in Lebensmitteln 457
Azoverbindungen, Stickstoffbestimmung 290

Backhefe, Rohfasergehalt 163, 165
Barium, Fällung als Chromat aus komplexonhaltiger Lösung 323; Bestimmung 330; chromatographische Abtrennung 440; Trennung von Strontium 327; Bestimmung von Uran neben Barium 171
Bariumchlorid, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 426
Basen, Bestimmung organischer Basen als Jodowismutate 299; hochfrequenztitrimetrische Bestimmung organischer Basen 300
Benzaldehyd, chromatographische Abtrennung 440; Bestimmung von Spuren in Benzol oder Toluol 296
Benzhydroxamsäure, Reagens zur Bestimmung von Vanadium(V) 359
Benzidin, colorimetrische Bestimmung 384; hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300; papierchromatographische Abtrennung und R_f-Wert 385
Benzoesäure, chromatographische Abtrennung 440
Benzol, Adsorptionsisothermen an Kohle bei 77 und 100° C 215; chromatographische Abtrennung 440; gaschromatographische Abtrennung 215; Bestimmung von Spuren Benzaldehyd 296
Benzolhexachlorid, Bestimmung in Leitungswasser und Abwasser 461
Benzotrichlorid, amperometrische Bestimmung 436
1,2,3-Benztriazol, Reagens auf Palladium(II) 369
Benzylalkohol, chromatographische Abtrennung 440

Benzylpyridiniumbromid, Nachweis 94
Bernsteinsäure, Bestimmung im Wein 455
Beryllium, Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Zirkonium 409; papierchromatographische Abtrennung 440
Bierhefe, Rohfasergehalt 163
Bilamid, Farbreaktionen 297
Blei, Fällungsreaktionen 260; Reaktion mit dem Amidoxim des Malonsäureamids 448; Titration mit Dimethylglyoxim 213; visuelle Titration mit Diäthyldithiocarbaminat 266; amperometrische Bestimmung mit Mercaptobenzthiazol 283; Bestimmung in Erzen und Legierungen 230; in Zink und seinen Salzen 232; in Messing oder Bronze 231; in Letternmetall 234; Bestimmung von Uran neben Blei 171
Blei(II), Bestimmung 284
Bleidioxyd, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444
Bleinitrat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 425
Bleu ciel au chrome, Tüpfelreagens auf Ca und Mg 54
Blut, Bestimmung von L-Milchsäure 377
Boden, Bestimmung der Kationenaustauschkapazität 391; Bestimmung von Bor 392
Bodenfeuchtigkeit, Schnellbestimmung 391
Bodenhydrolysate, Bestimmung von Aminosäuren 398
Bohnenkaffee, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Bor, Standardproben für die spektrochemische Bestimmung in Eisen 235; spektrographische Bestimmung im Stahl 235; Bestimmung in Pflanzen, Böden und Düngemitteln 392
Borate, Bestimmung von Fluoriden neben Boraten 12
Brauereihefe, Rohfasergehalt 165
Braunkohle, Untersuchung des mineralischen Bestandteils 464
Braunkohlenteer, Asphaltanalytik 193
Brennereihefe, Rohfasergehalt 165
Brenzcatechin, Mikrobestimmung 298
Brenzcatechinviolett, bei der photometrischen Bestimmung von Zirkonium 401
Brenztraubensäure, spektrophotometrische Bestimmung 377
Brom, Titration mit Hydrochinonlösung 451; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 294
^{82}Brom, Darstellung und Messung 213
Bromat, Titration mit Hydrochinonlösung 451
Brombenzol, gaschromatographische Abtrennung 215
Bromid, Bestimmung kleinster Mengen 365; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451; argentometrische Bestimmung 365; oxydimetrische Bestimmung von Eisen(II) neben Bromid 172
Bromoform, Bestimmung in Sirupen 308
Bromometrie, Kaliumperjodat als Reagens 450
N-Bromsuccinimid, Reagens zur Bestimmung von Vitamin C 227
Bronze, Bestimmung von Al, Pb und Zn 231; von Zinn 283
Bürette, mit Vorratsgefäß für luftempfindliche Flüssigkeiten 452
Buntmetall, Bestimmung von Antimon 231
n-Butan, gaschromatographische Abtrennung 217
n-Butanol, Mikrobestimmung 297; gaschromatographische Abtrennung 215
Butylbromid, zur Bestimmung von Sauerstoff in Alkalimetallen 230
n-Butylen, gaschromatographische Abtrennung 217
Butyloxyanisol, Bestimmung in Lebensmittelantioxydantien 218

Cadmium, Fällungsreaktionen 260; visuelle Titration mit Diäthyldithiocarbaminat 342; amperometrische Bestimmung mit Mercaptobenzthiazol 283; Bestimmung in Zink und seinen Salzen 232; Bestimmung von Uran neben Cadmium 171
Cadmiumjodid, potentiometrische Titrationen in flüssigem Ammoniak 278
Cadmiumsulfat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 425
^{137}Caesium, Darstellung und Messung 213
Calcium, Fällung als Oxalat aus komplexonhaltiger Lösung 325; Bestimmung 332; papierchromatographische Abtrennung 440; Tüpfelnachweis in Filterpapier 54; Bestimmung in Liquor Aluminii acetici 308; Bestimmung von Aluminium neben Calcium 417; von Uran neben Calcium 171
Calciumchlorid, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 426
Calciumhypochloritlösung, Verwendung für gasometrische Titrationen 450
Capillaranalyse, thermische Capillaranalyse 214

Carbonate, gasometrische Titration 450
Carbonsäuren, Verfolgung der Elution aus chromatographischen Säulen 439; Bestimmung des Anhydridgehaltes 374
Cassiopeium, Bestimmung im Stahl 236
^{141}Cer, Darstellung und Messung 213
Cer(IV), Tritation mit Hydrochinonlösung 451
Cerimetrie, in der organischen Mikroanalyse 297; induzierte Reaktionen 351; Verwendung gasometrischer Titrationen 450
Cer(IV)-sulfat, zur oxydimetrischen Sulfitbestimmung 360
Chelatbildner, Bestimmung 444
Chinin, Bestimmung als Jodowismutat 299
Chlor, Bestimmung in organischen Substanzen 294, 295; Titration mit Hydrochinonlösung 451; Bestimmung in Wasser 366; nach dem Dead-stop-Verfahren 112
Choral, Nachweis 296
Chloramin B, als bromometrisches Reagens 444
Chloramin T, Verwendung in der qualitativen Analyse 444; Titration mit Hydrochinonlösung 451
2-Chlor-4-aminobenzoesäure, R_f-Wert 320
Chloramphenicol, Papierchromatographie und Ionophorese 310
Chloranil, Tüpfelnachweis mit p, p′-Dimethylaminodiphenylmethan 385
Chlorat, Bestimmung neben Hypochlorit 444
Chlorcolorimetrie in der Wasserchemie 112
Chlordioxyd, Bestimmung in Wasser 366
Chlorid, Bestimmung kleinster Mengen 365; argentometrische Bestimmung 365
Chlorit, qualitative und quantitative polarographische Bestimmung 203
Chlorophyllin, siehe Kupfer-Chlorophyllin
5-Chlor-8-oxychinolin, Bestimmung 388
Chlorprocain, R_f-Wert 320
Chlorpromurit, Bestimmung 393
Chlortetracyclin, Bestimmung in Lebensmitteln 457
Chrom, Nachweis mit Chloramin T 444; Bestimmung im Stahl 451; Nachweis von Kobalt neben Chrom 244
Chrom(III), Komplexe mit EDTA 46; Farbreaktionen 246; Einfluß von Fremd-Ionen auf die komplexometrische Bestimmung 48; Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Zirkonium 409; Bestimmung 284; komplexometrische Bestimmung 45
Chromatographie, von Gasen und Dämpfen 214; siehe auch Capillaranalyse
Chromnitrat, Reaktion mit Ammoniumaurintricarboxylat 426
Chrysen, Trennung von Fluoranthen 382
Citrat, amperometrische Bestimmung 381
Citronenkonzentrat, Bestimmung von l-Ascorbinsäure 43
Citronensäure, induzierte Oxydation mit Dichromat 273; Reagens zum Nachweis von tertiären Aminen 372; Mikrobestimmung 380; Bestimmung im Wein 455
Citronensaft, Bestimmung von l-Ascorbinsäure 43
Citrusfrüchte, Bestimmung von ätherischen Ölen 458
Cocain, R_f-Wert 319, 320
Codeinphosphat, Bestimmung als Jodowismutat 299
Coffein, Bestimmung als Jodowismutat 299; Bestimmung in Kaffee und Kaffeeaufgüssen 222
Cotarnin, oscillopolarographische Bestimmung 318
Coulometrie, Überblick 437; in der organischen Mikroanalyse 298; Messung der Strommenge mit einem Meßmotor 438; Titrationen mit elektrolytisch erzeugtem Uran(IV) 438; Mikrocoulometer 438; Gerät für Präzisionstitrationen 437
Cumarinsäure, Reagens auf Thorium 429
Cyanat, volumetrische Bestimmung 304
Cyanid, argentometrische Bestimmung 365
Cyanide, Giftwirkung auf Fische im Wasser 463
Cyanid-Ionen, Tüpfelnachweis 283
Cyanoferrat(II), analytische Auswertung der Demaskierung 442; Tüpfelnachweis 442; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
Cyanoferrat(III), Titration mit Hydrochinonlösung 451
Cyanoferrate, Mikronachweis 304
Cyclohexan, Adsorptionsisothermen an Kohle bei 77 und 100° C 215; gaschromatographische Abtrennung 215
Cystin, Mikrobestimmung 298; Stickstoffbestimmung 290

Dead-stop-Titrationsmethode 437
Dehydroascorbinsäure, papierchromatographische Bestimmung 228

Dekamethylen-bis-pyridinnitrat, Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300
Desacetyldesglucolanatoside, Bestimmung 312
Desacetyllanatoside, Erkennung 313; Bestimmung 312
Desglucolanatoside, Bestimmung 312
Destillationsapparat für Laboratorien 452
Diacetyldioxim, Auswertung der Tüpfelreaktion mit Nickel 445
Diätetische Lebensmittel, siehe Lebensmittel
Diäthyldithiocarbaminat, Reagens für visuelle Titrationen 259, 262, 266, 338, 342
Diastatische Kraft, Genauigkeit der Bestimmung in Malz und Gerste 220
Dichloressigsäure, Nachweis 93; Bestimmung von Trichloressigsäure neben Dichloressigsäure 376
5,7-Dichlor-8-oxychinolin, Bestimmung 387
Dichromat, induzierte Reaktionen mit Dichromat 270; Titration mit Hydrochinonlösung 451
Dicyan, Halbmikronachweis 304
Dieldrin, Bestimmung durch Dehydrochlorierung 392
Digitalis lanata, Trennung der Glucoside und Aglucone 313
Digitalisglucoside, Identifikation, Trennung und Bestimmung 312
Digitoxin, Methoden der Reinheitsprüfung 314; Erkennung 313; Bestimmung 312; papierchromatographische Trennung von den Acetylverbindungen 313
Digitoxingenin, Erkennung 313
Digoxin, Erkennung 313; Trennung von den Acetylverbindungen 313
Digoxygenin, Erkennung 313
Dijodthyronine, Trennung 399; R_f-Werte 400
3,5-Dijodtyrosin, Abtrennung 399; R_f-Wert 400
Dimercaptoverbindungen, Nachweis 304
3,4-Dimethoxy-zimtsäure, Reagens auf Thorium 431
p, p′-Dimethylaminodiphenylmethan, Reagens auf Chloranil 385
Dimethylglyoxim, konduktometrische Titrationen mit Dimethylglyoxim 213
Dimethylharnstoffe, chromatographische Bestimmung 376
2,4-Dinitrophenol, Bestimmung neben Pikrinsäure 384
Dioxan, gaschromatographische Abtrennung 215; zur thermometrischen Bestimmung von Zinn(IV)-chlorid 283
Dioxyaceton, elektrophoretische Abtrennung 380
Dioxyphenylalanin, Stickstoffbestimmung 413
Diphenylharnstoff, chromatographische Bestimmung 376
Diphenylin, R_f-Wert 385
Diphenylthioharnstoff, Reagens auf Ruthenium 104
1,4-Diphenylthiosemicarbazid, Reagens auf Osmium 101
2,4-Diphenylthiosemicarbazid, Reagens auf Ruthenium 105
o, o′-Ditolylthioharnstoff, Reagens auf Osmium 100
Drogen, papierchromatographische Analyse 306
Düngemittel, Bestimmung von Bor 392
Dünger, siehe Mischdünger
Dulcit, elektrophoretische Abtrennung 380

Eisen, Titration mit Wolfram(V)-lösung 367; spektralphotometrische Bestimmung 367; komplexometrische Bestimmung 77; der Summe Fe + Al 77, 84; Abtrennung von Zink durch Ionenaustausch 278; Tüpfelnachweis in Filterpapier 53; photometrische Bestimmung in Reinmetallen, Legierungen und NE-Erzen 178; Standardproben für die spektrochemische Bestimmung von Bor 235; Bestimmung von Aluminium neben Eisen 417; von Arsen neben Phosphor in Eisen 237; Bestimmung von Tellur 362; von Fluorid neben Fe 14
Eisen(II), Vermeidung von induzierten Reaktionen bei der Titration von Peroxydisulfat mit Fe^{2+} 445; Nachweis mit Chloramin T 444; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451; gasometrische Titration 450; oxydimetrische Bestimmungsmethoden neben Bromid 172; Bestimmung von Wismut und Thorium neben Eisen(II) 289
Eisen(III), Fällungsreaktionen 260; Farbreaktionen 246; Reaktion mit Thiosulfat 447; mit dem Amidoxim des Malonsäureamids 448; komplexometrische Bestimmung mit Eisen(II)-Kakothelin als Indicator 346
Eisen(III)-chlorid, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 426
Eisenhüttenwesen, Handbuch Bd. 4 (Verein Deutscher Eisenhüttenleute) 458 [L]

Eisen(II)-Kakothelin, Indicator zur komplexometrischen Eisen(III)-bestimmung 346
Eisenpentacarbonyl, Bestimmung in Kohlenmonoxyd 388
Eisen(III)-salze, Nachweis von Kobalt neben Eisen(III)-salzen 242
Eiweißhydrolysate, Bestimmung von Aminosäuren 396; der Aminosäurezusammensetzung 397
Elektroden, Elektrometrische Titrationen zwischen zwei polarisierten Elektroden zweiter Art 435; Präzisionsmessungen mit der Glaselektrode 434; versilberte Platinelektrode für elektrometrische Titrationen 435
Emetin, oscillopolarographische Bestimmung 318
Enole, Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300
Erdalkalichloride, papierchromatographische Trennung 107
Erdalkalimetalle, Analyse 321; Nachweis von Kobalt neben Erdalkalimetallen 242
Erdölwässer siehe Wasser
Ergotaminpräparate, Bestimmung von Lumi-Ergotamin 318
Erythrit, elektrophoretische Abtrennung 380
Erythromycin, photometrische Bestimmung 310
Erze, Bestimmung der radioaktiven Bestandteile 240; Schnellbestimmung von Kieselsäure 240; Bestimmung von Blei und Thallium 230
Esterdämpfe, Gasverteilungschromatographie 215
Eucalyptusöl, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Excitationsspektren, Aufnahme mit einem Remissionszusatzgerät 433
Exsiccator, Hochvakuum-Mikroexsiccator mit Heizblock 452

Fällungsaustausch, zur Erdalkalianalyse 321
Farbstoffe, Nachweis fettlöslicher Farbstoffe in Fetten und Ölen 221; Nachweis in Schuhcreme und Schuhwichse 395; Identifizierung in kosmetischen Präparaten 395
Ferrovanadin, Bestimmung von Vanadium 358
Ferulasäure, Reagens auf Thorium 430
Fette, chromatographische Prüfung 375; Bestimmung in Suspensionen der fettbildenden Hefe Rodotorula gracilis 390; Nachweis fettlöslicher Farbstoffe 221
Fettsäureester, gaschromatographische Abtrennung 216; chromatographische Trennung verschieden stark bromierter Fettsäureester 375; Papierchromatographie ungesättigter Ester mittels der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindungen 374
Fettsäuren, Chromatographie an Holzkohle 373; papierelektrophoretische Trennung gesättigter, geradkettiger Fettsäuren 374
Feuerfeste Stoffe, Schnellbestimmung von Kieselsäure 240
Filterpapiere, Tüpfelreaktionen zur Prüfung 52
Filtration, unter Unterdruck in den Meßkolben 454
Fischbotulismus, Nachweis 222
Fische, jodometrische Bestimmung der Alterung 223; Bestimmung der Giftigkeit von Abwässern 462
Flavine, elektrophoretische Trennung und Bestimmung 386
Flaxedil, Bestimmung als Jodowismutat 299
Fleisch, Nachweis der Abstammung in Wurstwaren mit Hilfe eines Antiserums 222
Fluor, gravimetrische Bestimmung durch Zweiphasenfällung 3; Bestimmung in Fluormineralien 17; Bestimmung in organischen Substanzen 295
Fluoranthen, Trennung von Chrysen 382
Fluorid, Bestimmung neben Begleit-Ionen (Tabelle) 11; neben Al, Fe und Zr 14, 15; neben Phosphaten bzw. Boraten 12
Fluor-Ion, Abtrennung von störenden Ionen 365
Fluormineralien, Bestimmung von Fluor 17
Flußspat, Bestimmung von Fluor 17
Folien, Registrierung kleiner Wassermengen 390
Formaldehyd, Reaktion mit Leukomethylenblau 373
Fremd-Ionen, Einfluß auf die komplexometrische Bestimmung von Cr^{III} 48
Fructose, chromatographische Bestimmung 381; elektrophoretische Abtrennung 380
Früchte, Bestimmung von Perchloräthylen 219
Fucose, chromatographische Bestimmung 381

Fujiwara-Reaktion zur Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff 305
Futterhefe, Rohfasergehalt 162
Futterproben, Bestimmung von Thioharnstoffderivaten 393

Galactose, chromatographische Bestimmung 381
Gallium, Bestimmung in Mineralien und Wässern 459
Gaschromatographie, Übersicht 441; Verwendung von Zeolithen 217; Anwendung auf reaktionskinetische Messungen 441; Einfluß der Temperatur der Probe bei der Injektion auf die Trennung 217; Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Trennung von Kohlenwasserstoffen 442; siehe auch Chromatographie
Gase, Bestimmung in emulsionsartigen Lebensmitteln 218
Gasometrische Titrationen, Anwendungen und Apparaturen 449
Gaswerke, Bestimmung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe in den Abwässern 462
Geburtstag, 70. Geburtstag von A. Kurtenacker 1
Genine, Bestimmung 312
Germanium, Nachweis mit Phenylfluoron und Konstitution der Komplexverbindung 185
Gerste, Bestimmung von Stärke 220; der diastatischen Kraft 220
Gesteine, Schnellbestimmung von Kieselsäure 240
Getränke, Bestimmung von Acetaldehyd in alkoholischen Getränken 454
Giftigkeit, Bestimmung von Abwässern gegenüber Fischen 462
Gitorin, Erkennung 313
Gitoxigenin, Erkennung 313
Gitoxin, Bestimmung 312, 314; Erkennung 313
Glaselektrode, Präzisionsmessungen 434
Glucose, induzierte Oxydation mit Dichromat 274; Bestimmung nach Hagedorn und Jensen 382; chromatographische Bestimmung 381; elektrophoretische Abtrennung 380; Prüfung auf Saccharose 382
Glutamin, Mikrobestimmung 298; Stickstoffbestimmung 413
Glutaminsäure, Stickstoffbestimmung 413; Schnellbestimmung in Rübenmelasse 223
Glutathion, Stickstoffbestimmung 414
Glycerin, induzierte Oxydation mit Dichromat 273; cerimetrische Bestimmung 379; elektrophoretische Bestimmung 380
Glycerinaldehyd, elektrophoretische Abtrennung 380
Glycin, Mikrobestimmung 298
Glykokoll, Stickstoffbestimmung 413
Glykol, cerimetrische Bestimmung 379
Glykolsäure, Farbreaktionen 297
Gold, Nachweis von Gold(III)-spuren 277; Bestimmung von Gold(III) durch Extraktion mit Rhodamin B und Isopropyläther 277; Titration mit Hydrochinonlösung 451
^{198}Gold, Darstellung und Messung 213
Guanidin, Tüpfelnachweis 378
Guanidinderivate, Tüpfelnachweise 378

Hafnium, Bestimmung in fluorid- und phosphathaltigen Lösungen 285
Halogene, Bestimmung in organischen Substanzen 293, 294
Halogenide, elektrometrische Titrationen 435
Handbuch für das Eisenhüttenwesen Bd. 4, Schiedsanalysen (Verein Deutscher Eisenhüttenleute) 458 [L]
Harnstoff, chromatographische Abtrennung 375, 376
Harnstoffderivate, chromatographische Trennung 375
Hautbräunungspräparate, Bestimmung der Farbstoffe 395
Hefe, Fettbestimmung in Suspensionen von Rodotorula gracilis 390; Bestimmung der Rohfaser 162
Hefe-Invertase, zur Herstellung von Oligosacchariden 382
Hering, Bestimmung der Alterung des Fleisches 223
Herzglucoside, Trennung und Erkennung 313
β-Hexachlorcyclohexan, amperometrische Bestimmung neben den Isomeren 436
γ-Hexachlorcyclohexan, Differentialrefraktometrische Bestimmung 393
Hexacyanoferrat(II), Tüpfelnachweis 442; siehe auch Cyanoferrat(II)
Hexadecensäure, Nachweis im Leinsamenöl 375
Hexamethylen-bis-pyridinnitrat, hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300
Hexamethylentetramin, Farbreaktionen 297; Bestimmung als Jodowismutat 299
Histamin, Bestimmung in Pharmazeuticis 309

Histidin, Stickstoffbestimmung 290, 413; Bestimmung in Pharmazeutica 309
Hochsulfonierte Öle, Nachweis 93
Holz, Nachweis der Eindringtiefe von Pentachlorphenol 391
Holzzuckerhefe, Rohfasergehalt 162
Huminsäuren, Trennung und Charakterisierung durch Hochspannungselektrophorese 305
Hydrastin, oscillopolarographische Bestimmung 318
Hydrazin, gasometrische Titration 450; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
Hydrazinsulfatlösung, Verwendung für gasometrische Titrationen 450
Hydrazobenzol, R_f-Wert 385
Hydrierprodukte, Asphaltanalytik 193
Hydroaromatendämpfe, Gasverteilungschromatographie 215
Hydrochinon, Induktor bei induzierten Reaktionen mit Dichromat 270; bei induzierten cerimetrischen Bestimmungen 352; reduktometrisches Reagens in der Maßanalyse 451; Mikrobestimmung 298
3-Hydroxyl-1,3-diphenyltriazin, Reagens zur Bestimmung und Abtrennung von Palladium 369
Hypochlorit, Titration mit Hydrochinonlösung 451; Bestimmung neben Chlorat 444

Indicatoren, siehe Säure-Base-Indicatoren
Indolacetamid, R_f-Wert 387
Indolbuttersäure, R_f-Wert 387
Indolderivate, Trennung durch Kreispapierchromatographie 387
Indolessigsäure, R_f-Wert 387
Indolpropionsäure, R_f-Wert 387
Induzierte Reaktionen in der analytischen Chemie 351, 445
Inosit, Mikrobestimmung 297; elektrophoretische Bestimmung 380
Ionen, siehe Fremd-Ionen
Ionenaustauscher, Anwendungen in der analytischen Chemie 134
Iridium, spektralphotometrische Bestimmung 371; colorimetrische Bestimmung mit p-Nitroso-dimethylanilin 370
^{192}Iridium, Darstellung und Messung 213
Isobutan, gaschromatographische Abtrennung 217
Isobutanol, gaschromatographische Abtrennung 215
Isobutylen, gaschromatographische Abtrennung 217
Isoleucin, Stickstoffbestimmung 413
Isopentan, gaschromatographische Abtrennung 217
4-Isopropyl-1,2-cyclohexandiondioxim, Reagens auf Nickel und Palladium 370

Jod, Titration mit Hydrochinonlösung 451; Bestimmung mit Variaminblau B 366; Bestimmung in natürlichen Wässern 460; in organischen Substanzen 294
^{131}Jod, Darstellung und Messung 213
Jodat, Titration mit Hydrochinonlösung 451
Jodid, Bestimmung kleinster Mengen 365; argentometrische Bestimmung 365
Jodmonochlorid, Katalysator bei der oxydimetrischen Sulfitbestimmung 360
Jodometrie, Verwendung gasometrischer Titrationen 449
Johannisbeersaft, Bestimmung von l-Ascorbinsäure 43

Kabeljauleberöl, Bestimmung von Vitamin A 224; Trennung der vitamin A-aktiven Substanzen 224
Kaffee, Bestimmung von Coffein 222
Kaffeeaufgüsse, Bestimmung von Coffein 222
Kalisalze, Bestimmung von Kalium als Perchlorat 252
Kalium, Bestimmung als Perchlorat in Mischdüngern 248
Kaliumbromat, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444
Kaliumbromid, Bestimmung von Fluorid neben KBr 11
Kaliumchlorat, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444; Bestimmung neben Perchlorat 444
Kaliumchlorid, Fällung von Strontium neben KCl 34
Kaliumchromat, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444
Kaliumdichromat, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444; zur oxydimetrischen Sulfitbestimmung 360
Kaliumjodid, Bestimmung von Fluorid neben KJ 11
Kalium-Natriumlegierungen, Bestimmung von Sauerstoff 230
Kaliumnitrat, Fällung von Strontium neben KNO_3 34; Bestimmung von Fluorid neben KNO_3 11
Kaliumperjodat, als Reagens für bromometrische Titrationen 450

Kaliumpermanganat, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444; zur oxydimetrischen Sulfitbestimmung 360
Kaliumthiocyanat, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Kartoffelprotein, Stickstoffbestimmung 414
Kartoffelstärke, Bestimmung der freien Stärke 389
Kationen, papierchromatographische Trennung 107
Kationenaustauschkapazität, Bestimmung in Bodenproben 391
Ketohexosen, Bestimmung nach der Anthronmethode 381
Kieselsäure, Bestimmung in Silicaten 239; Schnellbestimmung in Silicaten, Gesteinen, Erzen, Schlacken und feuerfesten Stoffen 240
Kinetische Methoden in der qualitativen Analyse 447
Kobalt, Fällungsreaktionen 260; Farbreaktionen 246; Nachweis mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylamin 241; mit Alkalicyanat und Tri-n-butylamin 245; neben Alkali- und Erdalkalimetallen, sowie Eisen(III)salzen 242; neben Wismut, Vanadium, Uran oder Molybdän 243; neben Mangan, Chrom, Kupfer, Nickel oder Wolfram 244; Bestimmung mit Rhodanid und mit 1-Nitroso-2-naphthol 367; mit β-Mercaptopropionsäure 367; Titration mit Dimethylglyoxim 213; Mikrobestimmung 276; Polarographie des Tris-äthylendiaminkobalt(III)-Ions 368; Bestimmung in Nickel und Nikkeleisenlegierungen 238; Trennung des Kupfers von Kobalt 277; Bestimmung von Uran neben Kobalt 171
^{60}Kobalt, Darstellung und Messung 213
Kobaltkomplex-Ionen, elektrophoretische Trennung 368
Kobaltsulfat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 426
Kobaltsulfid, Auflösung in der qualitativen Analyse mit Hilfe von Chloramin T 445
Kohlen, UR-spektroskopische Untersuchung 463
Kohlendioxyd, Absorption aus der Luft bei Titrationen 448; Giftwirkung auf Fische im Wasser 463; Bestimmung in emulsionsartigen Lebensmitteln 218
Kohlenmonoxyd, Bestimmung von Eisenpentacarbonyl 388
Kohlenoxysulfid, Spurenbestimmung in Kohlenwasserstoffgasen 389
Kohlenstoff, Mikrobestimmung in Metallen 230; Bestimmung von ^{14}C in organischen Verbindungen 289
Kohlenstoffstahl, siehe Stahl
Kohlenwasserstoffe, Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie 441; gaschromatographische Trennung von Aromaten und Oxyverbindungen 216; Nachweis und Bestimmung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe in Abwasser 462; Bestimmung von Spuren Kohlenoxysulfid 389
Kosmetische Präparate, Identifizierung der Farbstoffe 395
Kresole, Analyse 383; Untersuchung durch Bromierung 383
Kryolith, Bestimmung von Fluor 17
Kuhmilch, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214; siehe auch Milch
Kupfer, Fällungsreaktionen 260; Farbreaktionen 246; Reaktion mit dem Amidoxim des Malonsäureamids 448; cerimetrische Bestimmung 355; Titration mit Wolfram(V)-lösung 367; visuelle Titration mit Diäthyldithiocarbaminat 338; Mikrobestimmung 276; mit Hilfe katalytischer Luftoxydation von Ascorbinsäure 276; komplexometrische Mikrobestimmung 275; Trennung von Nickel und Kobalt 277; polarographische Bestimmung in Kupfer-Chlorophyllin 307; Bestimmung von Zinn 283; von Uran neben Kupfer 171; von Eisen 182; Nachweis von Kobalt neben Kupfer 244
Kupfer-Chlorophyllin, Bestimmung von Kupfer 307
Kupfersulfat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 425; Katalysator bei der oxydimetrischen Sulfitbestimmung 360

Laboratoriumsdestillationsapparat 452
Lachs, Bestimmung der Alterung des Fleisches 223
Lactose, Bestimmung in Schokolade 221
Lanatoside, Bestimmung 312; Erkennung 313
Lanthan, Bestimmung im Stahl 236
Larocain, R_f-Wert 320
Larrea divaricata, Bestimmung von Nordihydroguajacharzsäure 394
Laurylpyridiniumbromid, Nachweis 94
Lavendelöl, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214

Lebensmittel, Bestimmung von Gasen in emulsionsartigen Lebensmitteln 218; von Zuckern in diätetischen Lebensmitteln 456; von Thiamin und Riboflavin 225; von Aureomycin Chlortetracyclin und Oxytetracyclin 457; Nachweis fettlöslicher Teerfarbstoffe 457
Lebensmittelantioxydantien, Bestimmung von Butyloxyanisol und Propylgallat 218
Legierungen, Trennung von Sn und Sb 150; Bestimmung von Blei und Thallium 230; photometrische Eisenbestimmung 178
Leinsamenöl, chromatographische Prüfung 375; Nachweis von Hexadecensäure 375
Leitungswasser, siehe Wasser
Letternmetall, Bestimmung von Sb, Pb und Sn 234
Leucin, Stickstoffbestimmung 413
Leukomethylenblau, Reaktion mit Formaldehyd 373
Lewatit S 100, zur Bestimmung von Natrium 154
Liquor Aluminii acetici, Bestimmung von Aluminium und Calcium 308
Lithium, flammenphotometrische Bestimmung in Silicaten 238
Lokalanaesthetica, Trennung von Antihistaminicis 318; Trennung der Anaesthetica der Procainreihe 319
Luft, Absorption von Kohlendioxyd bei Titrationen 448
Lumi-Ergotamin, Bestimmung in Ergotaminpräparaten 318
Lysin·2 HCl, Stickstoffbestimmung 413

Magnesium, Bestimmung mit β-Oxy-α-naphthaldehyd 278; papierchromatographische Abtrennung 440; Tüpfelnachweis in Filterpapier 54; Bestimmung von Uran neben Magnesium 171; von Eisen 182
Magnesiumperchlorat, Absorption organischer Dämpfe 298
Magnesiumsulfat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 426
Malonsäure, Farbreaktion mit tertiären Aminen 372
Malonsäureamid, Reaktionen des Amidoxims mit Metallsalzen 448
Malz, Bestimmung von Stärke 220; der diastatischen Kraft 220
Malzkaffee, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Mangan, Nachweis mit Chloramin T 444; Titration mit Dimethylglyoxim 213; Nachweis von Kobalt neben Mangan 244
Mangan(II), Fällungsreaktionen 260
Manganchlorid, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 426
Mangandioxyd, indirekte Bestimmung mit Chloramin B 444
Mannit, elektrophoretische Abtrennung 380
d-Mannit, Mikrobestimmung 297
Mannose, chromatographische Bestimmung 381; elektrophoretische Abtrennung 380
Maßanalyse, siehe Analyse
Mayonnaise, Bestimmung von Gasen 218
Mehl, Bestimmung des Säuregrades 219
Mercaptogruppen, Nachweis vicinaler Mercaptogruppen 303
β-Mercaptopropionsäure, zur Bestimmung von Kobalt 367
Messing, Bestimmung von Al, Pb und Zn 231; von Zinn 283; von Eisen 183
Meßkolben, Zwischenstück für Filtrationen 454
Metallchelate, Bestimmung 444
Metalle, Fällungen und Farbreaktionen mit Aminophenylarsonsäuren und Nitrophenylarsonsäuren 443; Mikrobestimmung von Kohlenstoff 230; photometrische Bestimmung von Eisen in Reinmetallen 178
Metall-Ionen, Rektionen mit 7-Allyl-8-oxychinolin und 7-Allyl-8-oxy-5-nitrosochinolin 448; Bestimmung freier Metall-Ionen neben Chelatbildnern und Chelaten 444
Methan, gaschromatographische Abtrennung 217
Methanol, Mikrobestimmung 297
Methionin, Stickstoffbestimmung 413
3-Methoxy-4-hydroxyzimtsäure, Reagens auf Thorium 430
Methoxyl, spektrophotometrische Bestimmung 303
Methoxyzimtsäure, Reagens auf Thorium 430
Methylallylbromid, Halbstufenpotential 301
8-Methylcoffein, Bestimmung als Jodowismutat 299
4-Methyl-1,2-cyclohexandiondioxim, Reagens auf Nickel und Palladium 370
Methylelaidat, Absorptionsmaximum der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindung 375
Methylenblau, Reaktion von Leukomethylenblau und Formaldehyd 373;

Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Methylengruppen, Nachweis 91
Methyllinoleat, Absorptionsmaximum der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindung 375
Methyllinolenat, Absorptionsmaximum der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindung 375
Methylmethacrylat, Halbstufenpotential 301
Methyloleat, Absorptionsmaximum der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindung 375
Methylpentosen, Bestimmung nach der Anthronmethode 381
Methylricinoleat, Absorptionsmaximum der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindung 375
α-Methylstyrol, Halbstufenpotential 301
Mikroanalyse, Cerimetrie in der organischen Mikroanalyse 297
Mikroverbrennungsmethoden, magnetischer Transport des Substanzschiffchens 292
Milch, chromatographische Prüfung von Kuhmilch 375; Nachweis von Penicillin 221; siehe auch Kuhmilch, sowie Ziegenmilch
Milchsäure, induzierte Oxydation mit Dichromat 272; Bestimmung im Wein 455, 456
L-Milchsäure, enzymatische Bestimmung 377
Mineralien, Bestimmung der radioaktiven Bestandteile 240; Analyse auf Erdalkalien 334; Bestimmung von Gallium 459
Mineralische Bestandteile, Analyse der Bestandteile der Braunkohle 464
Mineralwasser, Bestimmung von Ba und Sr 336; siehe auch Wasser
Mischdünger, Bestimmung von Kalium als Perchlorat 248
Mohnkapseln, polarographische Bestimmung von Morphin 316
Molekulardestillation zur Trennung von Fluoranthen und Chrysen 382; zwanzigstufige Apparatur 453
Molkereiprodukte, Nachweis von Penicillin 221
Molybdän, Nachweis von Kobalt neben Molybdän 243
Monochloressigsäure, Farbreaktionen 297; Nachweis 93; Wirkung der Schwefelsäure bei Farbreaktionen 297
3-Monojodthyronin, Abtrennung 399; R_f-Wert 400
3-Monojodtyrosin, Abtrennung 399; R_f-Wert 400
Morphin, chromatographische und ionophoretische Trennung verwandter Analgetica 316; polarographische Bestimmung in Mohnkapseln 316
Morton-Stubbs-Korrektur, Tabellen zur Berechnung bei der Vitamin A-Bestimmung 223
Multivitaminpräparate, Bestimmung von Thiamin und Riboflavin 225
Mundwasser, Identifizierung der Farbstoffe 395
Myosalvarsan, Farbreaktionen 297

Nährhefe, Rohfasergehalt 162
Nahrungsmittel, siehe Lebensmittel
Naphthylamin, Mikrobestimmung 298
Narcein, oscillopolarographische Bestimmung 318
Natrium, Bestimmung mit Ionenaustauschern 154; Bestimmung von Sauerstoff 230
^{24}Natrium, Darstellung und Messung 213
Natriumalginat, Mikrobestimmung 298
Natriumarsenat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 425
Natriumazidlösung, Verwendung für gasometrische Titrationen 450
Natriumchlorid, Fällung von Strontium neben NaCl 34; Bestimmung von Fluorid neben NaCl 11
Natrium-Kaliumlegierungen, Bestimmung von Sauerstoff 230
Natriumnitrat, Fällung von Strontium neben $NaNO_3$ 34
Natrium-p-phenylendiaminsulfonat, Mikrobestimmung 298
Natriumsulfat, Bestimmung von Fluorid neben Na_2SO_4 11
Natriumsulfoxylat, Nachweis 296
Natriumvanadat, zur oxydimetrischen Sulfitbestimmung 360
Natriumxanthogenat, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Natronlauge, gasometrische Titration 450
Nelkenöl, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Neodym, Bestimmung im Stahl 236
Neokupferronate, Thermolyse der Neokupferronate von Yttrium und den Seltenen Erden 282
Neosalvarsan, Farbreaktionen 297
Nescafé, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Nichteisenerze, photometrische Bestimmung von Eisen 178

Nickel, Fällungsreaktionen 260; Reaktion mit dem Amidoxim des Malonsäureamids 448; Auswertung der Tüpfelreaktion mit Diacetyldioxim 445; gravimetrische Bestimmung 370; Titration mit Dimethylglyoxim 213; Trennung des Kupfers von Nickel 277; Abtrennung des Zinks durch Ionenaustausch 278; Bestimmung von Uran neben Nickel 171; von Eisen 182, 184; Nachweis von Kobalt neben Nickel 244; Bestimmung von Kobalt 238
Nickel-Eisenlegierungen, Bestimmung von Kobalt 238
Nickelsulfat, Reaktion mit Ammoniumaurin-tricarboxylat 426
Nickelsulfid, Auflösung in der qualitativen Analyse mit Hilfe von Chloramin T 445
Nicotin, Bestimmung im Tabak 317
Nicotinsäureamid, Nachweis 94
Nitrat, polarographische Bestimmung 286; gasometrische Titration 450
Nitrit, Vergleich der Bestimmungsmethoden mit Permanganat in verschiedenen Arzneibüchern 308; gasometrische Titration 450
Nitroaniline, Untersuchung 384
Nitron, Stickstoffbestimmung 290
Nitrophenole, Untersuchung 384
Nitrophenylarsonsäuren, Metallfällungen und Farbreaktionen 443
p-Nitroso-dimethylanilin, Reagens auf Iridium 370
Nordihydroguajacharzsäure, Bestimmung in Larrea divaricata 394
Nornicotin, Bestimmung im Tabak 317
Novocain, R_f-Wert 319, 320
Novocamid, R_f-Wert 320

Öle, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214; Nachweis fettlöslicher Farbstoffe 221; siehe auch hochsulfonierte Öle
Ölrückstände, Bestimmung von Vanadium 359
Oligosaccharide, Papierelektrophorese 382
Olivenöl, chromatographische Prüfung 375; Nachweis von Tetradecensäure 375
Orangenkonzentrat, Bestimmung von l-Ascorbinsäure 43
Orangenöl, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Organe, Bestimmung von Thioharnstoffderivaten 393
Organische Dämpfe, Absorption in wasserfreiem Magnesiumperchlorat 298
Organische Flüssigkeiten, Nachweis kleiner Mengen Wasser 299; Registrierung kleiner Wassermengen 390
Organische Säuren, chromatographische Trennung 309; Bestimmung im Wein 454
Organische Substanzen, Emissionsspektroskopie mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung 295; Nachweis reduzierender organischer Substanzen 296
Organische Verbindungen, Bestimmung des Sättigungsgrades 300; Wirkung von Schwefelsäure bei Farbreaktionen 297
Organisch-präparative pharmazeutische Chemie, Praktikum usw. 306 [L]
Orthophosphate, Trennung von organischen Phosphaten 287
Osmium, Nachweis mit Phosphonium- und Arsoniumverbindungen 158; colorimetrische Bestimmung 96; Bestimmung mit 1,4-Diphenylthiosemicarbazid 101; mit o,o′-Ditolylthioharnstoff 100
Osmium(III), Farbreaktionen 246
Oxalsäure, induzierte Oxydation mit Dichromat 272; Acceptor bei induzierten cerimetrischen Bestimmungen 352; colorimetrische Bestimmung 378; Bestimmung durch photochemische Reduktion von Eisen(III) 378; Mikrobestimmung 298
Oxamid, Tüpfelnachweis 378
5-Oxindolessigsäure, colorimetrische und UV-spektrophotometrische Bestimmung 387
β-Oxyaminosäuren, Bestimmung 399
8-Oxychinolin, Bestimmung 387
8-Oxychinolin-5-sulfonsäure, Bestimmung 388
β-Oxy-α-naphthaldehyd, Reagens auf Magnesium 278
Oxyprocain, R_f-Wert 320
Oxyprolin, Bestimmung 398; Stickstoffbestimmung 413
Oxytetracyclin, Bestimmung in Lebensmitteln 457
Oxyverbindungen, gaschromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen 216
Ozonide, Ultrarot-Absorptionsspektren 301

Palladium, Tüpfelnachweis 442; gravimetrische Bestimmung 370; gravi-

metrische und amperometrische Bestimmung 369; gravimetrische Bestimmung und Abtrennung von Platin 369
Palladium(II), Farbreaktionen 246
Palmitinsäure, Trennung von Stearinsäure 374
Pantocain, R_f-Wert 319, 320
Pantoinsäure, Bestimmung 386
Pantothensäure, Bestimmung einiger Vorstufen 386
Papierchromatographie, Ninhydrinreagens für Papierchromatogramme 440; Verwendung in der Pharmazie 306; Elution farbiger Flecken 440; Zonendetektor 440
Papierelektrophorese, in der Pharmazie 306; Zonendetektor 440
Patentkali, Bestimmung von Kalium als Perchlorat 252
Pelargoniumblätter, Trennung der organischen Säuren 309
Penicillin, Nachweis in Milch und Molkereiprodukten 221
Pentachlorphenol, Nachweis der Eindringtiefe in Holz 391
Pentaerythrit, Mikrobestimmung 297
Pentamethylenpyrrolidiniumbitartrat, Bestimmung als Jodowismutat 299
n-Pentan, gaschromatographische Abtrennung 217
Percain, R_f-Wert 319
Perchloräthylen, Bestimmung in Früchten 219
Perchlorat, Bestimmung von Kaliumchlorat neben Perchlorat 444
Peroxydisulfat, Vermeidung von induzierten Reaktionen bei der Titration mit Eisen(II) 445
Pflanzen, Bestimmung von Bor 392
Pharmazeutica, Trennung einiger Pharmazeutica von phenolischem Charakter 312; Bestimmung von Vitamin D 311; Bestimmung von Histidin und Histamin 309
Pharmazeutische Zubereitungen, Nachweis und Bestimmung von Reserpin 317
Pharmazie, papierchromatographische und papierelektrophoretische Methoden 306; Anwendungen der Polarographie 307
Phenacin, Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300
Phenol, Bestimmung durch Bromierung 383; chromatographische Abtrennung 440; Mikrobestimmung 298
Phenole, hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300; Analyse von C_7- und C_8-Homologen 383; Trennung einiger Pharmazeutica von phenolischem Charakter 312
o-Phenole, Nachweis der Methylenäther 297
Phenolmischungen, Analyse alkylierter Phenolmischungen durch Bromierung 383
Phenoxyessigsäure, Wirkung der Schwefelsäure bei Farbreaktionen 297
α-Phenyl-äthylderivate (von Phenol und Kresol), Untersuchung durch Bromierung 383
Phenylalanin, Stickstoffbestimmung 413
Phenylfluoron, zum Nachweis von Germanium und Konstitution der Komplexverbindungen 185
Phenylharnstoff, chromatographische Bestimmung 376
1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, Stickstoffbestimmung 290
2-Phenyloxin, Darstellung und Eigenschaften 447
Phenylsenföl, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Phloroglucin, Mikrobestimmung 298
Phosphate, Trennung von Orthophosphaten und organischen Phosphaten 287; papierchromatographische Bestimmung radioaktiv markierter, kondensierter Phosphate 287; Bestimmung von Fluoriden neben Phosphaten 12
Phosphinigsäure, Reinheitsprüfung und Identifizierung 373
Phosphinsäure, Reinheitsprüfung und Identifizierung 373
Phosphonsäure, Reinheitsprüfung und Identifizierung 373
Phosphor, flammenphotometrische Bestimmung von organisch gebundenem Phosphor 291; Bestimmung in Silicium 233; von Arsen neben Phosphor in Eisen und Stahl 237
^{32}Phosphor, Darstellung und Messung 213
Phosphororganische Säuren, Reinheitsprüfung und Identifizierung 373
Phosphorsäure, Bestimmung von Aluminium neben Phosphorsäure 417; turbidimetrische Bestimmung von Sulfat 420
Phosphorsaure Salze, turbidimetrische Bestimmung von Sulfat 420
Pikrinsäure, Bestimmung neben 2,4-Dinitrophenol 384
Pipsylchlorid, Reagens auf Uracil und Thymin 388
Platin, Bestimmung mit Zinn(II)-chlorid 368, 372; polarographische

Bestimmung an festen Elektroden 371; Abtrennung des Palladiums von Platin 369
Platinmetalle, Bestimmungsverfahren 96; Farbreaktionen der Chlorokomplexe mit substituierten Thioharnstoffen und Thiosemicarbaziden 96, 98
Polarographie, Anwendungen in der Pharmazie 307
Polyalkohole, Papierelektrophorese 379
Polyphenole, Störungen der Aminosäureanalyse durch Polyphenole 400
Potentiometrie, automatische, differentielle Titration 435; Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige 436
Procain, Trennung der Lokalanaesthetica der Procainreihe 319; R_f-Wert 320
Procainamid, R_f-Wert 320
Prolin, Bestimmung 398; Stickstoffbestimmung 413
Promurit, Bestimmung 393
Propan, gaschromatographische Abtrennung 217
Propylen, gaschromatographische Abtrennung 217
Propylgallat, Bestimmung in Lebensmittelantioxydantien 218
Propylthiouracil, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Protein, siehe Kartoffelprotein
Protoveratrin, Bestimmung und Trennung in seine beiden Komponenten 315
Pyridin, Nachweis 86, 91; gaschromatographische Abtrennung 215; Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300
Pyridinderivate, Nachweis 86, 91
Pyridiniumsalze, Nachweis 91
Pyridinring-Spaltung als analytisches Prinzip 86
Pyrogallol, Mikrobestimmung 298
Pyrophosphate, Analysen 58
Pyrophosphorsäure, Bestimmung 56
Pyrrol, Nachweis 92

Quecksilber, Fällungsreaktionen 260; Tüpfelreaktion mit Dithizon 279; Reaktion mit dem Amidoxim des Malonsäureamids 448; Tüpfelnachweis 442; visuelle Titrationen mit Diäthyldithiocarbaminat 262
Quecksilber(II), ascorbinometrische Bestimmung 279; Bestimmung von Wismut und Thorium neben Quecksilber(II) 289
Quecksilberaminochlorid, Bestimmung in Salben 307
Quecksilber(I)-chlorid, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat 280
Quecksilber(II)chlorid, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 425
Quecksilbercyanid, Mikronachweis 304
Quecksilberjodid, potentiometrische Titrationen in flüssigem Ammoniak 278
Quecksilber(I)nitrat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 425

Radioaktive Bestandteile, Bestimmung in Erzen und Mineralien 240
Radioelemente, Darstellung und Messung künstlicher Radioelemente 213
Radiometrische Analyse, Anwendung und Fehler 434
Reaktionskinetik, Anwendung der Gaschromatographie für Messungen 441
Reinmetalle, siehe Metalle
Remissionszusatzgerät, zur Aufnahme von Excitationsspektren 433
Reserpin, Nachweis und Bestimmung in pharmazeutischen Zubereitungen 317
Resorcin, Mikrobestimmung 298
Rhamnose, chromatographische Bestimmung 381
Rhodamin B, Identifizierung in kosmetischen Präparaten 395
Rhodanid, argentometrische Bestimmung 365
Rhodanin, Nachweis 93
Rhodium, Bestimmung mit $SnCl_2$ 368
Rhodium(III), Farbreaktionen 246
Riboflavin, Bestimmung in Lebensmitteln 225; Bestimmung in Multivitaminpräparaten 225
Ribonucleaseaktivität, Bestimmung 449
Ribose, chromatographische Bestimmung 381
Rodotorula gracilis, Fettbestimmung in Suspensionen 390
Rohfaser, Durchführung der Titration bei der Bestimmung 217; Bestimmung in Hefe 162
Rohöl, Bestimmung von Vanadium 359
Rübenmelasse, Schnellbestimmung einiger Aminosäuren 223
Ruthenium, colorimetrische Bestimmung 96; Bestimmung mit Diphenylthioharnstoff 104; mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid 105
Ruthenium(III), Farbreaktionen 246

Saccharose, Bestimmung in Schokolade 221; papierchromatographische Bestimmung in Glucose 382
Sättigungsgrad, Bestimmung in organischen Verbindungen 300
Säulenchromatographie, Verfolgung der Elution chromatographischer Säulen

439; automatische spektralphotometrische Prüfung von Eluaten 439
Säure-Base-Indicatoren, Gemische einfarbiger Säure-Base-Indicatoren 450
Säuregrad, Bestimmung in Mehl 219
Säuren, Bestimmung flüchtiger Säuren im Wein 456; siehe auch organische Säuren
Salatsauce, Bestimmung von Gasen 218
Salben, Bestimmung von Quecksilberaminochlorid und Zinkoxyd nebeneinander 307
Salicin, Nachweis 296
Salicylalkohol, Nachweis 296
Salicyliden-o-aminophenol, zum Nachweis von Aluminium 280
Salicylsäure, papierchromatographischer Nachweis in Tomatenkonserven 219
Salzsäure, Verwendung für gasometrische Titrationen 450
Samarium, Bestimmung im Stahl 236
Sauerstoff, magnetischer Transport des Substanzschiffchens bei der direkten Bestimmung 292; Bestimmung in Lösungen 436; im Wasser 460; mit Butylbromid in Natrium und Natrium-Kaliumlegierungen 230; Bestimmung in organischen Verbindungen 291, 293; Bestimmung in emulsionsartigen Lebensmitteln 218
Schiedsanalysen, Bd. 4 des Handbuchs für das Eisenhüttenwesen 458 [L]
Schlacken, Schnellbestimmung von Kieselsäure 240
Schokolade, Bestimmung von Saccharose und Lactose 221
Schuhcreme, Nachweis der Farbstoffe 395
Schuhwichse, Nachweis der Farbstoffe 395
Schwefel, Tüpfelnachweis von elementarem Schwefel 360; Bestimmung im Stahl 237; Nachweis und Bestimmung in organischen Verbindungen 293
Schwefelkohlenstoff, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Schwefelsäure, Wirkung bei Farbreaktionen organischer Verbindungen 297
Schwefelwasserstoffgruppe, Fällung in der qualitativen Analyse 445
Selen(IV), Bestimmung 284
Selenat, Abtrennung 362
Selenit, Abtrennung 362
Seltene Erden, Thermolyse der Neokupferronate 282; Bestimmung in Stahl 236; Bestimmung von Thorium neben Seltenen Erden 429
Senf, Bestimmung von Gasen 218
Senfölessigsäure, Nachweis 92
Serin, Bestimmung 399; Stickstoffbestimmung 413
Serum, Bestimmung von Sauerstoff in carcinomatösen Seren 436
Silber, Fällungsreaktionen 260; Reaktion mit dem Amidoxim des Malonsäureamids 448; Tüpfelnachweis 277, 442; cerimetrische Bestimmung 355; elektrometrische Titration 435
Silberchlorid, Mitfällung von Thallium-(I)-chlorid 447
Silberhaloide, Tüpfelnachweis 442
Silberlegierungen, Analyse der Lösungsrückstände 232
Silbernitrat, Reaktion mit Ammoniumaurintricarboxylat 425
Silicate, flammenphotometrische Bestimmung von Lithium 238; Bestimmung von Kieselsäure 239, 240
Silicium, Bestimmung von Phosphor 233
Siloxan, gaschromatographische Abtrennung 215
Sirup, Bestimmung von Bromoform 308
Sojabohnenöl, chromatographische Prüfung 375
Sorbit, elektrophoretische Abtrennung 380
d-Sorbit, Mikrobestimmung 297
Sorbose, elektrophoretische Abtrennung 380
Stärke, Mikrobestimmung löslicher Stärke 298; Bestimmung in Gerste und Malz 220; Bestimmung der freien Stärke in granulierter Kartoffelstärke 389
Stahl, spektrochemische Bestimmung von Bor 235; Bestimmung von Aluminium in Kohlenstoffstählen 235; Bestimmung der Seltenen Erden 236; von Arsen neben Phosphor 237; von Vanadium 358, 359, 452; von Schwefel 237; von Tellur 362; von Chrom 451
α-Stearamid-pyridiniumbromid, Nachweis 94
Stearinsäure, Trennung von Palmitinsäure 374
Stickstoff, gaschromatographische Abtrennung 217; Bestimmung von organischem Stickstoff in Wasser 460; Bestimmung in organischen Verbindungen 289, 290, 295, 412; in emulsionsartigen Lebensmitteln 218
Strömling, Bestimmung der Alterung des Fleisches 223
Strontium, Fällung als Phosphat neben Fremdsalzen (Tabelle) 34; als Oxalat aus komplexonhaltiger Lösung 325;

Bestimmung 331; als sekundäres Phosphat 31; papierchromatographische Abtrennung 440; Trennung von Barium 327; Bestimmung von Uran neben Strontium 171
Strontium, Darstellung und Messung 213
^{90}Strontiumchlorid, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 426
Strospesid, Erkennung 313
Styrol, chromatographische Abtrennung 440; Halbstufenpotential 301
Succinylcholinjodid, Bestimmung als Jodowismutat 299
Sulfaminsäure, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Sulfat, maßanalytische Bestimmung 361; nephelometrische Halbmikrobestimmung 361; turbidimetrische Bestimmung in Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen 420
Sulfid, komplexometrische Bestimmung 360; Bestimmung kleinster Mengen 365
Sulfit, oxydimetrische Bestimmungsmethoden 360; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
Sulfitablaugenhefen, Rohfasergehalt 162
Sulphoxonnatrium, Farbreaktionen 297

Tabak, Bestimmung von Nicotin, Nornicotin und der Gesamtalkaloide 317
Tartrat, amperometrische Bestimmung 381
Tee, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Teerfarbstoffe, Nachweis in Lebensmitteln 457
Tellur, photometrische Mikrobestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat 362
Tellur(IV), Bestimmung 284
Tellurat, Abtrennung 362
Tellurit, Abtrennung 362
Tetraammoniumsalze, hochfrequenztitrimetrische Bestimmung 300
Tetrachlorkohlenstoff, gaschromatographische Abtrennung 215; Bestimmung mittels der Fujiwara-Reaktion 305
Tetradecensäure, Nachweis im Olivenöl 375
Tetraphenylarsoniumchlorid, Reagens auf Osmium 158, 161
Tetraphenylphosphoniumchlorid, Reagens auf Osmium 158, 161
Tetrathionat, Bestimmung mit Kaliumperjodat 451; spektrophotometrische Bestimmung 361
Thallium, Bestimmung in Erzen und Legierungen 230
Thallium(III), Fällungsreaktionen 260
Thallium(I)-chlorid, Mitfällung mit Silberchlorid 447
Thiamin, Bestimmung in Lebensmitteln 225; Bestimmung in Multivitaminpräparaten 225
Thioharnstoff, Mikrobestimmung 298; chromatographische Bestimmung 376; radiometrische Analyse von ^{35}S-markiertem Thioharnstoff 434; Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Thioharnstoffderivate, Bestimmung in tierischen Organen und Futterproben 393
Thioharnstoffe, Reaktionen mit Platinmetallen 96, 98
Thiophen, gaschromatographische Abtrennung 215
Thiosalze, Verwendung im qualitativen Analysengang 446
Thiosemicarbazide, Reaktionen mit Platinmetallen 96, 98
Thiosinamin, Nachweis und Bestimmung von Schwefel 293
Thiospasmin, Bestimmung als Jodowismutat 299
P-Thiospasmin, Bestimmung als Jodowismutat 299
Thiosulfat, Reaktion mit Eisen(III) 447; Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
Thorium, analytisch wichtige Komplexe mit Oxalsäure 286; komplexometrische Bestimmung mit Brenzcatechinviolett als Indicator 288; Bestimmung mit Hydroxy- und Methoxyderivaten der Zimtsäure 427; Bestimmung allein und neben dreiwertigen Seltenen Erden 429; Trennung von Aluminium 281; Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Zirkonium 408
Thoriumchlorid, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 426
Threonin, Stickstoffbestimmung 413; Bestimmung 399
^{170}Thulium, Darstellung und Messung 213
Thymin, Bestimmung mit Pipsylchlorid 388
Thyroxin, Abtrennung 399; R_f-Wert 400
Titan, Bestimmung in fluorid- und phosphathaltigen Lösungen 285; Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Zirkonium 408
Titrationen, Elektrometrische Titrationen zwischen zwei polarisierten

Elektroden zweiter Art 435; Differentielle potentiometrische Titrationen 435; gasometrische Titrationen 449; Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft 448
Toluol, gaschromatographische Abtrennung 215; Bestimmung von Spuren Benzaldehyd 296
Tomatenkonserven, Nachweis von Salicylsäure 219
Topas, Bestimmung von Fluor 17
Torula, Rohfasergehalt 163, 165
Trauben, Bestimmung von Anthocyanfarbstoffen 218
Trialkylzinnverbindungen, Löslichkeit 4
Trichloracetat, titrimetrische Bestimmung 376
Trichloressigsäure, Nachweis 93; Bestimmung neben Dichloressigsäure 376
Trijodthyronine, Trennung 399; R_f-Werte 400
Triphenylmethylarsoniumjodid, Reagens auf Osmium 158, 159
Triphenylzinnchlorid, Reagens zur gravimetrischen Bestimmung von Fluor 3
Tris-äthylendiaminkobalt(III)-Ion, Polarographie 368
Tryptophan, Stickstoffbestimmung 290, 413; Bestimmung 398
Tüpfelreaktionen, Kennzeichnung und Auswertung 445
Tutocain, R_f-Wert 320
Tyrosin, Stickstoffbestimmung 413; Abtrennung 399; R_f-Wert 400

Uracil, Bestimmung mit Pipsylchlorid 388
Uran, Fällung mit Arsanilsäure 168; Bestimmung 363; coulometrische Titration von Uran(IV) mit Titan(III) 363; colorimetrische Mikrobestimmung 364; Extraktion von Uran(VI) mit Oxin und seinen Derivaten in Chloroform 364; Trennung von anderen Metallen mittels Arsanilsäure 171; Nachweis von Kobalt neben Uran 243
Uran(IV), bei coulometrischen Titrationen 438
Uran(VI), Farbreaktionen 246
Uranyl-Ion, Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Zirkonium 408
Uranylnitrat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 426
Uranyloxinate, spektrophotometrische Untersuchungen 365
Uran-Zirkoniumlegierungen, Bestimmung von Zirkonium 286

Valin, Stickstoffbestimmung 413
Vanadat, ascorbinometrische Bestimmung 358; Titration mit Hydrochinonlösung 451
Vanadinpentoxyd, Bestimmung von Vanadium 358
Vanadinschlamm, Bestimmung von Vanadium 358
Vanadium, ascorbinometrische Bestimmung 358; Bestimmung von V^{IV} mit $K_3Fe(CN)_6$ und Permanganat 357; Titration von Vanadium(V) mit Eisen(II) 358; Bestimmung von Vanadium(V) mit Benzhydroxamsäure 359; Bestimmung im Stahl 452; Nachweis von Kobalt neben Vanadium 243
Variaminblau B, Indicator bei der Titration von V^V mit Fe^{II} 358; zur Bestimmung von Jod 366
Veratrumalkaloide, papierchromatographische Trennung 315
Vinylverbindungen, polarographische Bestimmung 300
Vitamin A, Tabellen zur Berechnung der Morton-Stubbs-Korrektur 223; Bestimmung in natürlichen Produkten 224
Vitamin A-aktive Substanzen, chromatographische Trennung in Kabeljauleberölen 224
Vitamin B_{12}, Analyse durch Gegenstromverteilung 226
Vitamin C, Titration mit N-Bromsuccinimid 227
Vitamin D, Farbreaktion 228; quantitative Bestimmung 229; Bestimmung mit Zinn(II)-chlorid 229; Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten 311
Vitamine, mikrobiologische Bestimmung 310

Wachse, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Wasser, gaschromatographische Abtrennung 215; Nachweis in organischen Flüssigkeiten 299; Registrierung kleiner Mengen in Folien und organischen Flüssigkeiten 390; Bestimmung von Gallium in Erdölwässern 459; von organischem Stickstoff und Ammoniak 460; von Sauerstoff 460; colorimetrische und jodometrische Bestimmung von Chlor 112; Bestimmung von Chlor und Chlordioxyd 366; von Jod 460; von

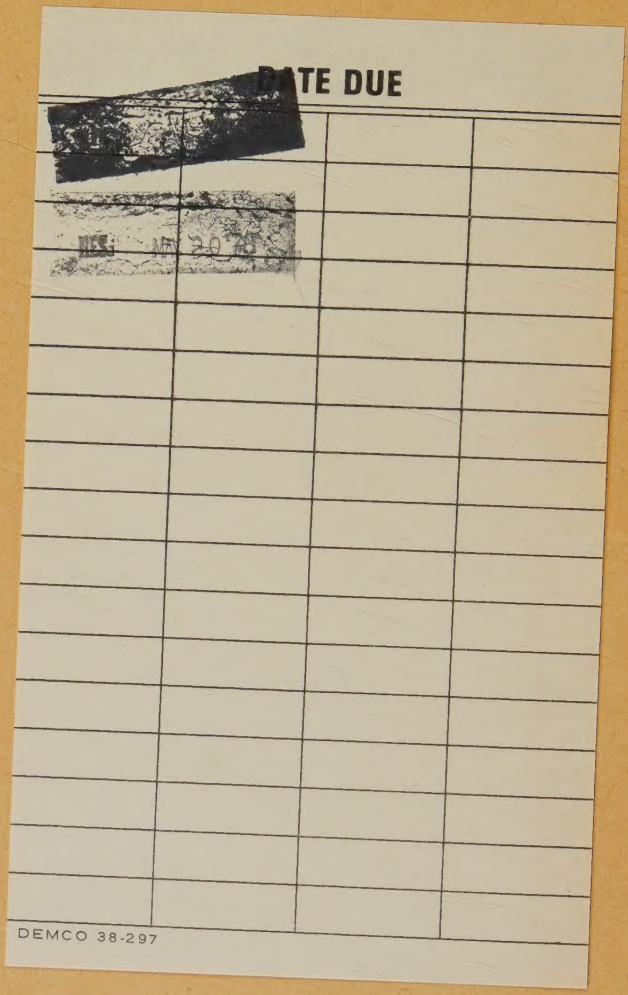
Benzolhexachlorid in Leitungswasser und Abwasser 461; siehe auch Abwasser, sowie Mineralwasser
Wasserchemie, jodometrische Chlorbestimmung nach dem Dead-stop-Verfahren und die Chlorcolorimetrie 112
Wasserstoff, Bestimmung in Aluminium und seinen Legierungen nach der Lösemethode in Brom-Schwefelkohlenstoff 233; Bestimmung in organischen Substanzen 292
Wasserstoffperoxyd, kontinuierliche Bestimmung 275
Wein, Untersuchung im Apothekenlaboratorium 454; Bestimmung von Acetaldehyd 454; organischer Säuren 454; flüchtiger Säuren 456; von Anthocyanfarbstoffen 218
Weinsäure, induzierte Oxydation mit Dichromat 273; Bestimmung im Wein 455
Weißmetall, Bestimmung von Antimon 231
Wismut, Fällungsreaktionen 260; Empfindlichkeit der spektralphotometrischen Bestimmung 288; komplexometrische Bestimmung 253; mit Brenzcatechinviolett als Indicator 288; Nachweis von Kobalt neben Wismut 243
Wismutnitrat, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 425
Wolfram, Nachweis von Kobalt neben Wolfram 244
Wolfram(V)-lösung, zu potentiometrischen Titrationen 367
Wurstwaren, Nachweis der Abstammung des Fleisches mit Hilfe eines Antiserums 222

Xylenole, Analyse 383
Xylocain, R_f-Wert 319
Xylose, chromatographische Bestimmung 381

Yttrium, Thermolyse des Neokupferronates 282; Einfluß auf die photometrische Bestimmung von Zirkonium 409

Zahnpasten, Identifizierung der Farbstoffe 395
Zahnwasser, Identifizierung der Farbstoffe 395
Zeolithe, Anwendung in der Gaschromatographie 217
Ziegenmilch, Untersuchung durch thermische Capillaranalyse 214
Zimtsäure, Hydroxy- und Methoxyderivate als Reagentien auf Thorium 427
Zink, Fällungsreaktionen 260; Bestimmung in Messing oder Bronze 231; Abtrennung durch Ionenaustausch von Eisen und Nickel 278; Bestimmung von Zinn 283; von Blei und Cadmium 232; von Uran neben Zink 171; von Eisen 182
Zinkbäder, Bestimmung von Acetat 463
Zinkjodid, potentiometrische Titrationen in flüssigem Ammoniak 278
Zinklegierungen, flammenphotometrische Bestimmung von Aluminium 280
Zinknitrat, Reaktion mit Ammonium-aurin-tricarboxylat 426
Zinkoxyd, Bestimmung in Salben 307
Zinksalze, Bestimmung von Cadmium und Blei 232
Zinn, colorimetrische Bestimmung mit Quercetin 283; Abtrennung durch Anionenaustausch 146; Bestimmung in Letternmetall 234
Zinn(II), Bestimmung mit Kaliumperjodat 451
Zinn(II)-chlorid, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat 280
Zinn(IV)-chlorid, Reaktion mit Ammonium-aurintricarboxylat 425; thermometrische Titration mit Dioxan 283
Zirkonium, photometrische Bestimmung 401; komplexometrische Bestimmung 285; Bestimmung in fluorid- und phosphathaltigen Lösungen 285; in Legierungen 286; Bestimmung von Fluorid neben Zr 15
Zirkonium-Uranlegierungen, Bestimmung von Zirkonium 286
Zonendetektor für Papierchromatographie und -elektrophorese 440
Zucker, Bestimmung in diätetischen Lebensmitteln 456
Zuckergemische, chromatographische Trennung 381
Zweiphasenfällung, zur gravimetrischen Bestimmung von Fluor 3
Zwischenstück, für Filtrationen unter Unterdruck in den Meßkolben 454

3 8198 313 600 213
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO


DATE DUE
DEMCO 38-297